



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGIA

**DISEÑO Y SIMULACION DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE
TIPO PEM MEDIANTE TECNICAS DE CFD**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGIA – SOLAR FOTOTERMICA

P R E S E N T A

M.I. JUAN MANUEL SIERRA GRAJEDA

TUTOR:

DR. SEBASTIAN JOSEPH PATHIYAMATTOM

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice General

Introducción	1
Aspectos Generales	1
Problemática Actual	3
Justificación	4
Objetivo General	5
1. Fundamentos Teóricos	7
1.1. Aspectos Termodinámicos y Electroquímicos	7
1.1.1. Energía Libre de Gibbs	7
1.1.2. Funcionamiento Ideal	9
1.1.3. Funcionamiento real e irreversibilidades	10
1.1.4. Eficiencia de la Celda	17
1.2. Condiciones de Operación y Parámetros Importantes	20
1.2.1. Efecto de la Temperatura	21
1.2.2. Efecto de la Presión	24
2. Modelación y Metodología	27
2.1. Ecuaciones de Dinámica de Fluidos	28
2.1.1. Conservación de Masa	28
2.1.2. Conservación de Cantidad de Movimiento	28
2.1.3. Transporte de Especies	29
2.1.4. Conservación de Energía	29
2.2. Modelo Electroquímico	30
2.2.1. Conservación de Carga	30
2.2.2. Conservación de Masa y Corriente	34

ÍNDICE GENERAL

2.2.3. Formación de Agua Líquida, Transporte y sus Efectos.	35
2.3. Consideraciones del Modelo	36
2.3.1. Solución Numérica de las Ecuaciones	38
2.4. Metodología	40
2.4.1. Modelo de un Canal	41
2.4.2. Modelo de una Celda	47
3. Resultados Numéricos	55
3.1. Modelo de un Canal	55
3.1.1. Estudio de Independencia de Malla	55
3.1.2. Sensibilidad de parámetros	62
3.2. Modelo de Media Celda	72
3.2.1. Análisis dimensional en los canales de flujo	72
3.2.2. Serpentín modificado	73
3.2.3. Serpentín con promotores de turbulencia	74
3.2.4. Serpentín con canales en paralelo	75
3.3. Modelo de una Monocelda	76
3.3.1. Serpentín Comercial	76
3.3.2. Análisis de la alimentación de los gases	77
3.3.3. Diseños de un solo canal	86
3.3.4. Diseños Tubulares	95
4. Desarrollo Experimental	97
4.1. Diseño y Construcción de una Celda de Combustible	97
4.1.1. Platos de Grafito	97
4.1.2. Diseño de los platos	99
4.1.3. Membrana	102
4.1.4. Catalizador	103
4.1.5. Difusores de gas	104
4.1.6. Ensamble Membrana-Electrodos	106
4.1.7. Ensamble de la celda	106

5. Resultados Experimentales	111
5.1. Caracterización de las Celdas de Combustible	111
5.1.1. Acondicionamiento de la celda comercial	111
5.1.2. Caracterización de las celdas experimentales	115
5.1.3. Validación de los resultados numéricos	121
Conclusiones	123
Trabajo a Futuro	125
Apéndice 1	127
A1. Flujo requerido de hidrógeno para generar 1A	127
Apéndice 2	129
A2. Cálculo de flujos para la celda comercial	129
Apéndice 3	133
A3. Cálculo de eficiencias	133
Apéndice 4	135
A4. Cálculo del número de Reynolds.	135

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de dinámica de fluidos computacional realizado en una celda de combustible de membrana de intercambio protónico. A partir de este estudio se determinaron condiciones óptimas de operación y parámetros de diseño que ayudaron a mejorar el desempeño actual de la celda. Para lograrlo, se elaboraron tres modelos computacionales; el primero de ellos fue una monocelda limitada a un canal con la cual se realizó un estudio de independencia de malla en sus componentes, un análisis de sensibilidad y un estudio para determinar el espesor óptimo de sus componentes (membrana y capa catalizadora). El segundo modelo consistió en media monocelda donde se incluyó la configuración de canales, el difusor de gas y la capa catalizadora sin reacción (medio poroso); con este modelo se llevó a cabo un análisis dimensional en los canales de flujo y la evaluación de diseños de serpentín con promotores de turbulencia. El tercer modelo consistió en una monocelda completa con la cual se realizó un estudio sobre el sentido de alimentación de los flujos a la celda, la evaluación de configuraciones de canales simples (serpentín, interdigitado y espiral) y la evaluación de tres diseños de celdas tubulares. Así también, se diseñaron y construyeron cuatro celdas experimentales con diferente configuración de canales (serpentín, interdigitado, espiral cuadrado y espiral hemisférico). Se llevó a cabo la caracterización de una celda comercial utilizando tres métodos de acondicionamiento y posteriormente se evaluaron las celdas experimentales. Los resultados demostraron que los parámetros más sensibles del modelo son la corriente de intercambio y la conductividad iónica de la membrana, los cuales están relacionados directamente con la temperatura y la humedad relativa de los gases. Se determinaron las dimensiones óptimas del canal y se demostró que los gases deben ser alimentados a la celda en el mismo sentido de flujo para favorecer los procesos de transporte de masa y energía en la celda de combustible. Del mismo modo, se observó que el desempeño de cada configuración de canales se ve afectado de diferente forma por la concentración de agua en los gases. Los diseños tubulares mostraron resultados favorables para la reducción de caídas de presión. Finalmente, se validaron los resultados numéricos obtenidos de la simulación con los datos experimentales mostrando buena aproximación. La temperatura de la celda y el grado de hidratación de la membrana son los parámetros que más afectan al desempeño de la celda.

Introducción

Aspectos Generales

Los combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural han sido durante muchísimos años nuestras principales fuentes de energía y actualmente todavía dependemos de ellas. Sin embargo, en la última década se ha visto de una manera más clara el agotamiento de estos recursos, principalmente el petróleo; así también ha sido evidente la gran problemática ambiental y política que ha provocado en muchos países. La necesidad de reemplazar nuestra economía actual basada en combustibles fósiles por una economía de fuentes limpias y renovables ha puesto en la mira a la energía solar y eólica, donde el hidrógeno desempeña un papel muy importante, debido a que es un combustible limpio y tiene un alto contenido energético.

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, constituyendo más del 75 % de toda la materia. En la tierra ocupa el decimoquinto lugar y se encuentra combinado con los hidrocarburos y el agua, además de los compuestos orgánicos. Actualmente se produce por diferentes métodos; procesamiento de combustibles, gasificación de biomasa, procesos termoquímicos, foto-electroquímicos, biológicos y por medio de la electrólisis; siendo este último el método principal para obtenerlo a partir del agua.

El hidrógeno dentro de las tecnologías fotovoltaica y eólica actúa como vector energético debido a su capacidad para almacenar energía. Como bien se sabe la energía que entregan estos sistemas es intermitente y no podemos disponer de ella en cualquier momento, sólo cuando está disponible el recurso solar y/o el viento. Una manera de aprovechar este recurso es almacenándolo en forma de hidrógeno (por medio de la electrólisis) y posteriormente ser usado en las celdas de combustible.

Introducción

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que generan electricidad a partir de las reacciones que ocurren en sus electrodos, utilizan hidrógeno y oxígeno sin ninguna combustión. Una de sus características más relevantes es que no se agotan ni requieren recarga y producirán energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea combustible. Tales características la han convertido en una de las mejores alternativas para reemplazar a los motores de combustión interna en el sector transporte y en algunas aplicaciones portátiles.

Sin embargo, aún existen desafíos claves en la transición hacia una economía de hidrógeno. La necesidad de una infraestructura para la producción y distribución necesita ser estabilizada, así como el desarrollo de sistemas económicos para el almacenamiento de hidrógeno. De igual manera las celdas de combustible necesitan tener una larga vida útil, ser económicas y de gran potencia como los actuales motores de combustión interna. [1]

Las nuevas mejoras y beneficios costo-efectivos de los diseños actuales de celdas de combustible requieren de avances rápidos, incluyendo los modelos computacionales ya que el acercamiento experimental de tipo prueba y error es de cierta forma lento y costoso [2]. El desarrollo de nuevos modelos de celdas de combustible requiere del esfuerzo de diversos grupos de científicos e ingenieros para entender los aspectos físicos y químicos involucrados en su funcionamiento; el desarrollo de algoritmos para la modelación, la optimización de diseños y lo experimental para validar resultados.

Hoy en día los métodos computacionales que existen para el modelado de las celdas de combustible han mejorado lo suficiente como para poder predecir y estudiar todos los procesos y fenómenos que ocurren en estos dispositivos. Su gran precisión junto con los modelos matemáticos está impulsando rápidamente el desarrollo de nuevos diseños de celdas de combustible.

Problemática Actual

Los principales obstáculos que se tienen para el desarrollo de las celdas de combustible y su comercialización a gran escala son: el alto costo de los materiales, la falta de una infraestructura y los altos costos de producción. Para superar estas barreras es necesario buscar nuevas técnicas de fabricación y mejorar sus componentes; sin embargo, esto se logrará sólo hasta que se tenga un conocimiento claro y completo de los procesos que ocurren en la celda de combustible [3].

Para entender como se llevan a cabo estos procesos es imposible recurrir sólo a pruebas experimentales. Hacer mediciones in situ no es una tarea fácil debido a que la celda es compacta y opera bajo un entorno altamente reactivo. Esto ha llevado a la búsqueda de nuevas formas de análisis tal como la modelación y simulación, las cuales son técnicas usadas ampliamente en la industria e investigación para entender el funcionamiento de muchos sistemas [4] y en este caso las celdas de combustible. Sin embargo, la modelación de celdas de combustible se ha convertido en un gran reto para la investigación, puesto que los fenómenos de transporte que ocurren en ella involucran flujos multi-componentes, multi-fase y multi-dimensionales, transporte de masa y de calor junto con reacciones electroquímicas, además de que se llevan a cabo en geometrías irregulares (incluyendo medios porosos).

Los modelos computacionales que se han elaborado en la última década van desde los modelos uni y bi-dimensionales hasta los modelos bifásicos en 3D [5] - [12]. Pero a pesar del rápido progreso en la elaboración de los algoritmos computacionales no ha habido un gran avance en cuanto a la validación de los resultados, debido a la falta de datos experimentales. Los estudios que se han reportado sobre la modelación de celdas de combustible sólo están enfocados a algunos de sus componentes; llevando esto a un conocimiento limitado de los procesos que ocurren en ella.

Justificación

Las celdas de combustible se han convertido en una de las mejores alternativas para reemplazar a los motores de combustión interna en el sector transporte y en algunas aplicaciones portátiles. La necesidad de crear diseños de celdas de combustible que sean más eficientes y de bajo costo es de vital importancia para su desarrollo. Sin embargo, para mejorar su diseño es importante conocer los procesos que afectan directamente a su desempeño, dos de ellos son el transporte de masa y la transferencia de calor acoplados a las reacciones electroquímicas. La eficiencia con que se llevan a cabo depende de los componentes que la conforman y de las condiciones de operación. La importancia de tener un control adecuado de estas variables y un conocimiento completo de estos fenómenos permitirán el desarrollo de celdas de combustible que sean más eficientes.

La simulación y modelación tienen un papel fundamental en el proceso de diseño y desarrollo de celdas de combustible. Sus ventajas nos permiten predecir y estudiar los procesos que ocurren en una celda de manera global e independiente. Dentro de las técnicas de simulación se encuentra la de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD), la cual es una técnica basada en la solución de ecuaciones algebraicas obtenidas por la discretización de ecuaciones diferenciales parciales que representan cualquier proceso que involucre el flujo de un fluido [13]. En la actualidad existen diferentes paquetes de software que utilizan ésta técnica (ANSYS, Fluent, SolidWorks, COMSOL, Star-CD etc.) y su capacidad para crear modelos 3D con geometrías complejas ha despertado el interés de muchos ingenieros y científicos.

Y en cuanto a los modelos de celda que se han elaborado en los últimos años utilizando estas técnicas, sólo se encuentran modelos sencillos que están orientados a problemas específicos y con ciertos diseños. Por ejemplo, los estudios que se han realizado sobre las dimensiones de los canales sólo se han enfocado a la configuración de serpentin [14, 15], hacerlo para otras configuraciones nos daría información importante para mejorar su diseño. De igual manera, los estudios sobre las configuraciones de canales han sido para configuraciones ya establecidas [16] - [22]. Las ventajas que muestran algunos modelos podrían combinarse para la elaboración de nuevos diseños.

Los trabajos enfocados a las condiciones de operación (presión, temperatura y humedad) de la celda se han limitado a modelos 3D de un solo canal [23] - [25]. La importancia de hacerlo para un modelo de la celda completa nos llevaría a tener resultados más cercanos a lo experimental, lo cual es necesario para el diseño y desarrollo de estos sistemas.

Las mejoras que pueden ser hechas tanto en los canales como en las características de sus componentes aun pueden ser muchas. Los esfuerzos que se han realizado para mejorar los diseños de las celdas de combustible no han sido suficientes para satisfacer las necesidades que se requieren actualmente. La importancia y el gran interés que se tiene sobre estos aspectos han impulsado el desarrollo de este trabajo, el cual pretende aportar información clara y detallada de los procesos que ocurren en estos dispositivos permitiendo mejorar el diseño actual de la celda de combustible.

Objetivo General

Realizar un estudio de dinámica de fluidos computacional para el análisis de los procesos de transferencia de masa, energía y electroquímicos que se llevan a cabo en la celda de combustible tipo PEM y con ello determinar parámetros que ayuden a mejorar el desempeño actual de la celda.

Objetivos Específicos

1. Realizar un análisis de las variables termodinámicas (presión, temperatura, concentración de gases, humedad) para conocer el impacto que tienen en el desempeño de la celda de combustible.
2. Realizar un estudio numérico sobre el espesor de sus componentes: electrodos y membrana.
3. Realizar un análisis dimensional en los canales de flujo para conocer su influencia en la distribución de gases sobre los difusores y capas catalizadoras.
4. Evaluar las configuraciones de canales basadas en los diseños de serpentin, espiral e interdigitado, así como geometrías alternas.

Introducción

5. Construir las celdas experimentales basadas en el estudio de dinámica de fluidos y validar resultados.

Alcance

La obtención y construcción de un diseño de celda de combustible tipo PEM optimizada mediante el uso de técnicas de CFD, tomando en cuenta el espesor de sus componentes (Canales, Difusores de Gas, Capas Catalizadoras y Membrana) y las condiciones de operación (Presión, Temperatura y Humedad Relativa).

Hipótesis

El máximo desempeño de una celda de combustible tipo PEM se obtiene mediante la selección adecuada de condiciones de operación y componentes apropiados para su funcionamiento, estos incluyen la configuración de canales, el espesor de los difusores, capas catalizadoras y membrana.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1.1. Aspectos Termodinámicos y Electroquímicos

Para entender los principios básicos que rigen el funcionamiento de una celda de combustible, se presenta en este capítulo una descripción general de los fundamentos termodinámicos y electroquímicos de la celda, como afectan las condiciones de operación en su desempeño y cuales son las variables más importantes en los procesos que se llevan a cabo en estos sistemas.

1.1.1. Energía Libre de Gibbs

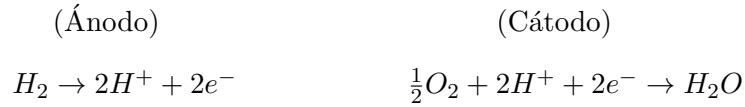
Las celdas de combustible han atraído mucho la atención desde el punto de vista de su eficiencia y para entenderlo es necesario considerar algunos aspectos termodinámicos y electroquímicos simples. El primero de ellos es la Energía Libre de Gibbs (G); que es simplemente una medida de la energía disponible que tiene un sistema para realizar un trabajo, despreciando cualquier efecto debido a cambios de presión y/o volumen. En las celdas de combustible este trabajo es el que involucra el movimiento de electrones a través de un circuito externo. Esta energía es liberada por las reacciones electroquímicas que ocurren en sus electrodos y se debe a la diferencia entre la energía libre de Gibbs de formación de los productos y la energía libre de Gibbs de formación de los reactantes (ΔG_f):

$$\Delta G_f = G_f(\text{productos}) - G_f(\text{reactantes})$$

Fundamentos Teóricos

Para una celda de combustible tipo PEM que utiliza hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante el valor de la energía libre de Gibbs de formación es de -237.2 kJ/mol a 25 °C cuando se obtiene agua líquida como producto y de -226.1 kJ/mol a 80 °C cuando se obtiene agua en forma de gas [26]. Si se considera que no hay pérdidas de ningún tipo o mejor dicho si el proceso es reversible, toda la energía libre de Gibbs se convierte en energía eléctrica.

En la celda de combustible por cada molécula de agua producida se utiliza una molécula de hidrógeno, media molécula de oxígeno y dos electrones que pasan por el circuito externo, de acuerdo a la siguiente reacción:



De esta manera, por cada mol de hidrógeno usado $2N$ electrones cruzan el circuito externo (N es el número de Avogadro). Y si e^- es la carga de un electrón, la carga que fluye es:

$$-2Ne = -2F \text{ Coulombs}$$

F es la constante de Faraday, o la carga de un mol de electrones (96,487 C).

Si E_{rev} es el voltaje reversible de la celda de combustible, entonces el trabajo eléctrico hecho que involucra el movimiento de esta carga a través del circuito es:

$$\text{Trabajo eléctrico hecho} = \text{carga} \times \text{voltaje} = -2FE_{rev} \text{ Joules}$$

Entonces el trabajo hecho en la celda de combustible es igual a la energía libre de Gibbs liberada por la reacción electroquímica (ec. 1.1):

$$W_{el} = \Delta G_f = -nFE_{rev} \quad (1.1)$$

1.1 Aspectos Termodinámicos y Electroquímicos

Si se considera el caso de los reactantes y productos para la reacción de la celda de combustible a condiciones estándar de 25°C y 1 atm, se tiene (ec. 1.2):

$$\Delta G_f^0 = -nFE_{rev}^0 \quad (1.2)$$

Y E_{rev}^0 tiene un valor de 1.229V que corresponde al voltaje de circuito abierto ideal para una celda de combustible.

Así mismo, en la celda de combustible también se libera energía en forma de calor y esta se encuentra relacionada con la energía libre de Gibbs de la siguiente manera (ec. 1.3):

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_{rev} \quad (1.3)$$

donde la diferencia entre ΔG_f y ΔH_f es proporcional al cambio en la entropía (ΔS_f). La máxima cantidad de energía eléctrica disponible es ΔG_f , y la energía térmica disponible es ΔS_f . El calor producido por una celda de combustible operando reversiblemente es $T\Delta S_f$. [27]

1.1.2. Funcionamiento Ideal

El segundo aspecto importante a considerar es el funcionamiento ideal de la celda. Este se define a partir del potencial de Nernst, representado como el potencial de celda. La ecuación de Nernst (ec. 1.4) nos da una relación entre el potencial ideal estándar E_{rev}^0 y el potencial de equilibrio (E) a diferentes temperaturas y presiones parciales de los reactantes y productos. Una vez que las condiciones del potencial ideal son conocidas, el potencial de celda puede ser determinado a diferentes condiciones de operación por medio de la siguiente ecuación:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (1.4)$$

De acuerdo a la ecuación de Nernst y para la reacción del hidrógeno, el potencial de celda puede aumentar a una temperatura dada sí la presión de operación de los gases reactantes es alta.

1.1.3. Funcionamiento real e irreversibilidades

El potencial real de una celda disminuye desde su potencial de equilibrio a su potencial real debido a las pérdidas irreversibles asociadas a los procesos electroquímicos y de transporte de masa. Las pérdidas, comúnmente llamadas como polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje (η) se originan principalmente por tres causas: (1) activación (η_{act}), (2) resistencia óhmica (η_{ohm}) y (3) concentración (η_{conc}). Éstas provocan que el voltaje real de la celda (V) sea menor que su potencial de equilibrio (E) y la ecuación resultante (ec. 1.5) queda de la siguiente forma:

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (1.5)$$

El sobrepotencial de activación (Fig. 1.1) provoca una caída de voltaje debido a la lenta reacción que ocurre en los electrodos, principalmente en el cátodo. El sobrepotencial óhmico varía directamente con la densidad de corriente, incrementándose sobre todo el rango de corriente debido a la resistencia iónica de la membrana y a la resistencia de los materiales. El sobrepotencial por concentración se debe a las pérdidas por transporte de masa que ocurren cuando no hay suficiente gas en los sitios de reacción debido a la inundación del cátodo y sólo llega a ser considerable a altas densidades de corriente [27].

Otro fenómeno importante que se presenta poco antes del sobrepotencial por activación es el "*Efecto Crossover*" y ocurre por el cruce de hidrógeno a través de la membrana. El hidrógeno llega al cátodo combinándose con el oxígeno presente, desperdiciando así dos electrones que pudieron ser aprovechados en el circuito externo. Este efecto tiene gran influencia en las corrientes internas de la celda PEM [26]. A continuación se describen de manera detallada éstas pérdidas o sobrepotenciales que ocurren en la celda de combustible tipo PEM.

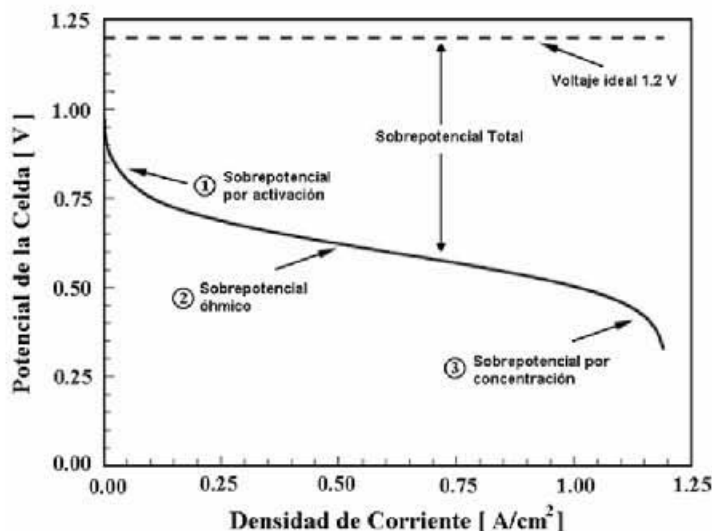


Figura 1.1. Curva (ideal/real) de voltaje vs densidad de corriente para una celda de combustible.

1.1.3.1. Sobrepotencial por Activación

Este sobrepotencial se encuentra presente cuando las velocidades de reacción son controladas por la lenta cinética del electrodo. Esto es, cuando se lleva a cabo una reacción electroquímica en los electrodos existe una barrera (energía de activación) que debe ser superada por las especies reactantes para que estas puedan disociarse en iones. Esta barrera provoca que una caída de voltaje durante el funcionamiento de la celda.

La caída de voltaje debida al sobrepotencial por activación normalmente se expresa por una ecuación semi-empírica, llamada ecuación de Tafel (ec. 1.6).

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (1.6)$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga para la reacción del electrodo e i_0 es la densidad de corriente de intercambio.

Las gráficas de Tafel (Fig. 1.2) dan un mejor entendimiento visual del sobrepotencial de activación de una celda de combustible. Estas son usadas para determinar la densidad

de corriente de intercambio (dada por la intersección de $\eta_{act} = 0$ la cual es una medida de la máxima corriente que puede ser extraída a un sobrepotencial) y el coeficiente de transferencia (de la pendiente).

La forma más usual de la ecuación de Tafel que puede ser fácilmente expresada por una gráfica de Tafel es (ec. 1.7):

$$\eta_{act} = a + b \cdot \log i \quad (1.7)$$

donde $a = (-2.3RT/\alpha nF) \log i_0$ y $b = (2.3RT/\alpha nF)$. El término b es conocido como pendiente de Tafel y se obtiene de la pendiente de una gráfica de η_{act} como una función de $\ln(i)$. La pendiente de Tafel para una reacción electroquímica es aproximadamente de 100 mV/década (\log) de la densidad de corriente) a temperatura ambiente. Así un incremento de 10 veces en la densidad de corriente causa un incremento de 100 mV en el sobrepotencial de activación.

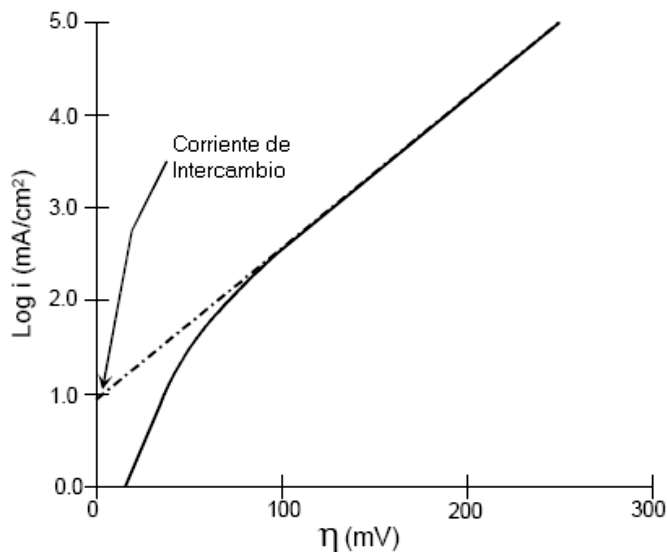


Figura 1.2. Representación de una gráfica de Tafel.

1.1.3.2. Sobrepotencial por Resistencia Óhmica

El sobrepotencial por resistencia óhmica se debe a la resistencia del flujo de iones a través del electrolito (membrana) y a la resistencia del flujo de electrones a través de los materiales conductores. Las pérdidas óhmicas son dominantes en el electrolito y pueden reducirse por la disminución en la separación de los electrodos, esto es disminuyendo el espesor de la membrana o incrementando su conductividad iónica. Debido a que el electrolito y los electrodos cumplen con la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas pueden ser expresadas por la (ec. 1.8):

$$\eta_{ohm} = iR \quad (1.8)$$

donde i es la corriente que fluye a través de la celda y R es la resistencia total, la cual incluye la resistencia electrónica, iónica y de contacto [26].

Las pérdidas en esta región también pueden ser reducidas mediante la humidificación de los gases, especialmente en el ánodo y empleando membranas con espesores muy finos, con baja resistencia iónica y baja resistencia al transporte de agua [28]. Así también, se está en la búsqueda de nuevos materiales que tengan alta conductividad eléctrica para ser usados como difusores de gas y colectores de corriente, para disminuir la resistencia de contacto que existe entre ellos.

1.1.3.3. Sobrepotencial por Concentración

Cuando un gas se consume en un electrodo debido a una reacción electroquímica, hay una pérdida de potencial debido a la imposibilidad de mantener una concentración inicial del gas en los sitios de reacción. Los procesos que generalmente contribuyen a estas pérdidas por transporte de masa son: la baja difusión de los gases en los medios porosos, la baja solubilidad de los gases y el agua dentro/fuera del electrolito.

Tanto el oxígeno como el hidrógeno que son suministrados a la celda disminuyen su concentración en la cercanía de los electrodos mientras son consumidos por la reacción, éstas pérdidas se encuentran relacionadas con la forma en que la corriente es extraída de la celda y a factores físicos relacionados con la eficiencia de la circulación de los gases

en la estructura de los electrodos, así como la rapidez con que son remplazados por los sistemas de suministro. El efecto de este cambio en la presión parcial de los gases se puede apreciar en la ecuación de Nernst (ec. 1.4).

Para determinar el sobrepotencial por concentración en una celda de combustible tipo PEM se tiene que recurrir a la primera ley de Fick de la difusión. Esta nos dice que la tasa de transporte de masa para la superficie de un electrodo puede ser descrita en la mayoría de los casos por (ec. 1.9):

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (1.9)$$

donde D es el coeficiente de difusión de las especies reactantes, C_B es su concentración en el seno de la interfase, C_S es su concentración en la superficie y δ es el espesor de la capa difusora. La corriente límite i_L es una medida de la máxima tasa a la cual un reactante puede ser suministrado a un electrodo y ocurre cuando $C_S = 0$.

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (1.10)$$

Manipulando apropiadamente las ecuaciones 1.9 y 1.10, tenemos que:

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (1.11)$$

Y la ecuación de Nernst para especies reactantes en condiciones de equilibrio o cuando la corriente no está fluyendo, es:

$$E_{i=0} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (1.12)$$

Cuando la corriente fluye, la concentración en la superficie es menor que la concentración en el seno y la ecuación de Nernst se convierte en:

1.1 Aspectos Termodinámicos y Electroquímicos

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (1.13)$$

La diferencia de potencial (ΔE) producida por un cambio de concentración en el electrodo es llamada sobrepotencial por concentración:

$$\Delta E = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (1.14)$$

Si sustituimos la ecuación 1.11 en 1.14 tenemos que el sobrepotencial por concentración es dado por la ecuación:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (1.15)$$

En este análisis de sobrepotencial por concentración, el sobrepotencial de activación se desprecia. La reacción de transferencia de carga tiene una densidad de corriente tan alta que el sobrepotencial de activación es despreciable en comparación con el sobrepotencial por concentración.

Además existe una densidad de corriente límite, i_L a la cual la densidad de corriente i no podrá superar independientemente de que aumente el suministro de combustible, por lo que es una medida de la máxima velocidad de suministro del reactivo hacia el electrodo.

Este fenómeno es muy grave en el cátodo de una celda, el oxígeno es retenido debido a la presencia de agua líquida dentro de la estructura porosa del electrodo y sobre la superficie catalizador-membrana y actúa como una barrera adicional al transporte de oxígeno hacia los sitios de reacción. Minimizando éstas pérdidas podemos prolongar la región óhmica, obteniendo así una mayor densidad de potencia [26].

Para saber como se reflejan gráficamente las pérdidas por concentración en durante la operación de la celda de combustible se hará lo siguiente:

La ecuación 1.15 puede escribirse como:

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (1.16)$$

que es el cambio en el voltaje debido a las pérdidas por transporte de masa.

Agrupando el término $RT/2F$ en una constante B y considerando que este tipo de pérdida ocurre solo en un electrodo, se tiene que el voltaje de operación en la celda de combustible es:

$$\Delta V = E + B \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (1.17)$$

Para valores apropiados de las constantes, $E = 1.2V$, $B = 0.016V$ e $i_l = 1,000mA$, se obtiene la Fig. 1.3.

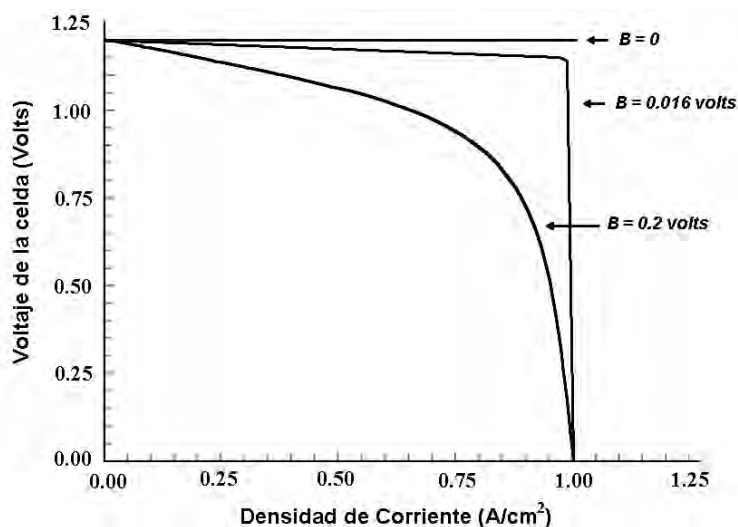


Figura 1.3. Efecto de la caída de voltaje debido a las pérdidas de transporte de masa en un electrodo para dos valores diferentes de la constante B .

Donde la no-linealidad de ésta función, cuando se usa el valor teórico de B , es clara. En la práctica la desviación de pérdida por transporte de masa no es tan repentina y se podrían suponer valores más altos de B , como se ve en la segunda curva de la figura 2.3.

Esto es porque los cambios en la concentración y presión parcial también afectan las pérdidas por activación (debido a que la densidad de corriente de intercambio i_o es reducida). Esto puede ser modelado haciendo B más grande que el valor teórico. Sin embargo, es claro que una vez que la densidad de corriente alcanza el valor límite en un electrodo, el voltaje cae rápidamente a cero. Esto quiere decir que la ecuación 1.17 da una buena representación de la caída de voltaje por el transporte de masa [26].

1.1.4. Eficiencia de la Celda

Otro aspecto importante del funcionamiento de la celda es su eficiencia y para compararla (convertidores de energía electroquímica) con otro tipo de dispositivos es importante tener una base común. A continuación se describen los diferentes tipos de eficiencia que se deben considerar para calcular la eficiencia global de una celda de combustible.

1.1.4.1. Eficiencia Térmica

La eficiencia térmica de un dispositivo de conversión de energía se define como la cantidad de energía útil producida dividida entre la energía (energía térmica) de sus reactantes ΔH_f .

$$\epsilon_i = \frac{\text{energía útil}}{\Delta H_f} \quad (1.18)$$

En el caso de las máquinas de combustión interna el proceso es térmico, mientras que el de las celdas de combustible es electroquímico. La diferencia entre estos dos sistemas de producción de energía útil es el punto de comparación de sus eficiencias.

La eficiencia ideal ϵ_i de una celda de combustible operando reversiblemente se define como:

$$\epsilon_i = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} \quad (1.19)$$

Y se basa en el cambio de la energía libre para la reacción:



donde el agua producida se encuentra en forma líquida. A condiciones estándar de $25^\circ C$ y 1 atm de presión, la energía térmica ($\Delta H_f = \Delta H_f^0$ de la reacción es 285.8 kJ/mol. De ésta manera, la *eficiencia térmica* de una celda de combustible ideal operando reversiblemente con hidrógeno y oxígeno a condiciones estándar sería:

$$\epsilon_i = \frac{237.1}{285.8} = 0.83 \quad (1.21)$$

1.1.4.2. Eficiencia de Voltaje

El voltaje real de una celda siempre es menor que su potencial ideal debido a las pérdidas asociadas a los sobrepotenciales y a las condiciones de operación. Como se mencionó en el epígrafe 1.1.3, las tres principales causas o caídas de voltaje en una celda de combustible se deben a las pérdidas por: activación (η_{act}), resistencia óhmica (η_{ohm}) y concentración (η_{conc}). Bajo estas condiciones el voltaje de la celda queda expresado de la siguiente manera:

$$V = E - \eta_{act,an} - \eta_{act,ca} - \eta_{ohm} - \eta_{conc,an} - \eta_{conc,ca} \quad (1.22)$$

donde los subíndices (an y cat) corresponden a las pérdidas que ocurren en el ánodo y cátodo respectivamente. La eficiencia de voltaje de la celda se define como:

$$\epsilon_V = \frac{V}{E} \quad (1.23)$$

La eficiencia de voltaje puede ser tan alta como 0.9 y disminuye con el incremento de la corriente, debido al aumento del sobrepotencial óhmico.

1.1.4.3. Eficiencia Faradaica

Otra pérdida que ocurre en la celda es la conversión incompleta de los gases en su respectivo producto "*cruce de combustible*". Y la eficiencia que toma en cuenta ésta pérdida es la eficiencia Faradaica:

$$\epsilon_f = \frac{I}{I_T} \quad (1.24)$$

donde I es la corriente observada en la celda e I_T es la corriente teórica esperada con base a la cantidad de reactantes consumidos, considerando que la reacción se lleva a cabo completamente, su valor se encuentra arriba de 0.9.

1.1.4.4. Aprovechamiento de Combustible

En la práctica, no todo el combustible que entra a la celda de combustible es utilizado, debido a que un gradiente finito de concentración en el seno de flujo es necesario para que los gases se difundan hacia los catalizadores. De ésta manera se define un coeficiente de aprovechamiento de combustible como:

$$\mu_c = \frac{\text{masa de combustible consumido}}{\text{masa de combustible alimentado}} \quad (1.25)$$

donde el inverso del aprovechamiento del combustible es la relación estequiométrica de flujo.

1.1.4.5. Eficiencia Global

La eficiencia global en una celda de combustible es el producto de las eficiencias descritas anteriormente:

$$\epsilon = \mu_c \epsilon_i \epsilon_V \epsilon_f \quad (1.26)$$

Generalmente la eficiencia global de una celda de combustible se encuentra entre el 40 – 60 %.

1.2. Condiciones de Operación y Parámetros Importantes

El funcionamiento de la celda de combustible como muchos otros sistemas es afectado por las variables de operación (presión, temperatura y composición de los gases); así como algunos factores (impurezas, vida útil de los materiales, etc) que influyen de manera considerable en el potencial de la celda y en la magnitud de los sobrepotenciales por activación, por resistencia óhmica y por concentración que ocurren en ella. Muchos estudios están enfocados a la evaluación de estos parámetros y sirven para optimizar las condiciones de operación de estos dispositivos.

En la Fig. 1.4 se presenta de manera esquemática el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM. Los gases se alimentan en los platos a una determinada presión y temperatura, por medio de convección fluyen a lo largo de la configuración de canales y se difunden a través de los medios porosos (difusor de gases y capas catalizadoras) donde alcanzan los sitios activos y se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. En el ánodo las moléculas de hidrógeno se rompen en iones H^+ que atraviesan la membrana y electrones e^- que salen del plato, circulando por un circuito externo debido a la diferencia de potencial que se genera entre los dos electrodos. En el lado del cátodo las moléculas de oxígeno se rompen en iones O^- , se combinan con los iones H^+ y los electrones e^- que provienen del ánodo vía membrana y circuito externo para formar moléculas de agua. El agua es arrastrada por el flujo de oxígeno y sale por los canales del cátodo. Tanto la humedad de los gases como su concentración influyen considerablemente en la velocidad de las reacciones electroquímicas. Los procesos de transferencia de masa y energía son factores clave en el funcionamiento de la celda.

1.2 Condiciones de Operación y Parámetros Importantes

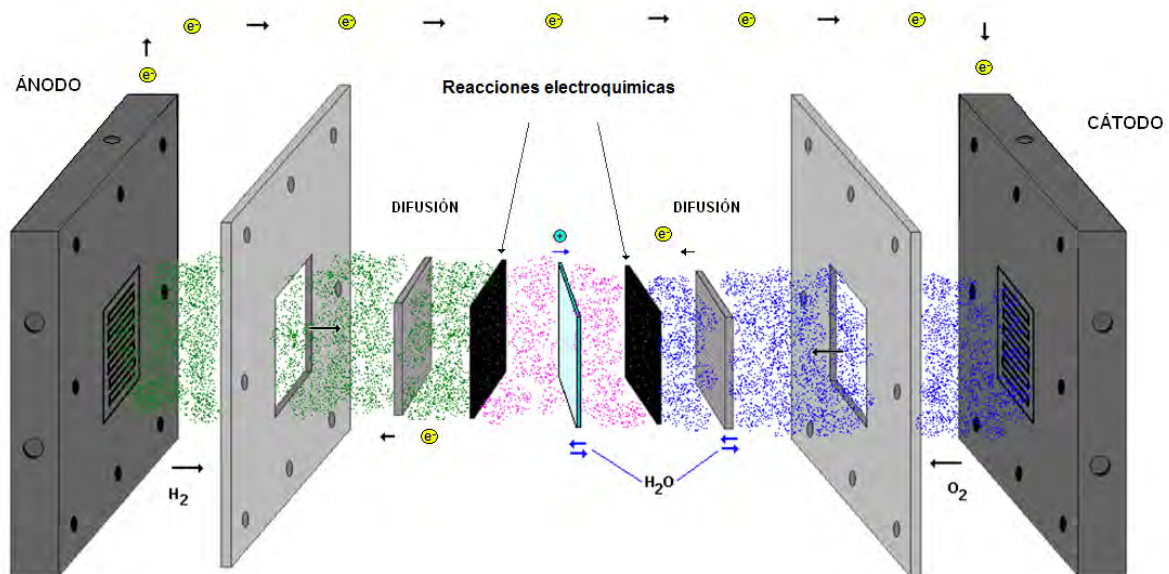


Figura 1.4. Fenómenos de transporte en la celda de combustible y variables involucradas en los procesos.

A continuación se da una breve descripción del efecto que existe entre las variables de operación y el desempeño de la celda de combustible:

1.2.1. Efecto de la Temperatura

La temperatura juega un papel fundamental en el desempeño de la celda puesto que afecta a todos los procesos de transporte que se llevan a cabo dentro de ella. Los principales parámetros afectados por la temperatura son: la composición de los gases, la densidad de corriente de intercambio, la conductividad de la membrana, el potencial de la celda y la difusividad de los gases.

1.2.1.1. Composición de los gases

Sí los gases se alimentan humidificados a la celda, la concentración del vapor de agua cambiará con la temperatura y esto afectará la fracción molar del hidrógeno y del oxígeno en la mezcla. La siguiente relación entre la temperatura y la presión de saturación del agua fue utilizada para determinar la composición de los gases a diferentes temperaturas de operación [29]:

$$\text{Log}_{10}P_{sat} = -2.1794 + 0.02953 \cdot T - 9.1837 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 1.4454 \times 10^{-7} \cdot T^3 \quad (1.27)$$

donde T es la temperatura de la mezcla en $^{\circ}\text{C}$ y P_{sat} la presión de saturación del agua. Para calcular la presión parcial del agua, P_A , en un flujo con determinada humedad relativa, H_{rel} , se utiliza la siguiente ecuación:

$$P_A = \frac{H_{re} \cdot P_{sat}}{100} \quad (1.28)$$

La humedad molal absoluta (Y) se calcula a partir de la relación entre la presión de operación o presión de la mezcla (P_M) y la presión parcial del agua.

$$Y = \frac{1}{\left(\frac{P_M}{P_A} - 1\right)} \quad (1.29)$$

La humedad absoluta (Y') se obtiene del producto entre la humedad molal absoluta y la relación entre los pesos moleculares (M_i) de hidrógeno u oxígeno y el peso molecular del agua (M_{H_2O}).

$$Y' = Y \cdot \frac{M_i}{M_{H_2O}} \quad (1.30)$$

La concentración o fracción molar (f_{mi}) del hidrógeno u oxígeno se obtiene a partir de la humedad absoluta de la siguiente manera:

$$f_{mi} = \frac{1}{1 + Y'} \quad (1.31)$$

Para determinar la fracción molar de agua sólo se resta a 1 la fracción molar (f_m) de la especie (i) [30] - [31]. En la Tabla 1 se presentan algunos de estos valores, los cuales se usaron como parámetros de entrada en la simulación.

1.2 Condiciones de Operación y Parámetros Importantes

Tabla 1. Variación de la concentración de especies con la temperatura.

Temperatura °C	HR (%)	fm_{H_2} (-)	$fm_{H_2O,an}$ (-)	fm_{O_2} (-)	$fm_{H_2O,ca}$ (-)
30	25	0.913	0.087	0.994	0.006
40	25	0.857	0.143	0.990	0.010
50	25	0.781	0.219	0.983	0.017
60	25	0.684	0.316	0.972	0.028
70	25	0.574	0.426	0.955	0.045
80	25	0.459	0.541	0.931	0.069

1.2.1.2. Densidad de corriente de intercambio

La densidad de corriente de intercambio (i_0) de una reacción electroquímica está directamente relacionada con la temperatura, Parthasarathy et al. [32] llevaron a cabo una serie de experimentos para determinar una correlación entre la temperatura de la celda y la densidad de corriente de intercambio para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). A partir de estos resultados T. Berning [25] obtuvo una aproximación de ajuste de curvas que se expresa de la siguiente manera:

$$i_o(T) = 1.08 \times 10^{-21} \cdot \exp(0.086 \cdot T) \quad (1.32)$$

donde T es la temperatura en (K). Esta ecuación se utilizó para calcular los valores de la densidad de corriente de intercambio a las temperaturas de interés 25, 50 y 80 °C, así mismo, se consideró un valor de referencia de $1.46 \times 10^{-6} A/cm^2$ obtenido de los estudios realizados por E. Borja [33] a 25 °C y 1 atm. Utilizando este valor se realizó una interpolación lineal para obtener los datos mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Variación de i_0 con la temperatura.

Temperatura °C	i_0 A/cm^2
25	1.46×10^{-6}
30	2.24×10^{-6}
50	1.25×10^{-5}
60	2.95×10^{-5}
70	6.98×10^{-5}
80	1.65×10^{-4}

1.2.1.3. Conductividad de la membrana

La temperatura de la celda también causa un gran efecto en la conductividad de la membrana, sus propiedades mejoran considerablemente cuando la temperatura se encuentra cerca de los 100 °C; sin embargo, para que esto ocurra la membrana debe estar lo suficientemente hidratada. El intercambio iónico se incrementa con estos dos factores y la ecuación que describe este proceso cuando existe un aumento de temperatura es la siguiente:

$$\sigma_{mem} = (0.00514\lambda - 0.00326) \exp^{1,268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (1.33)$$

donde σ_{mem} es la conductividad iónica, λ el contenido de agua en la membrana y T la temperatura en (K). Esta correlación fue determinada por Springer et. al [5] y se ha utilizado en diversos trabajos [34] - [36].

1.2.1.4. Difusividad de los gases

La difusividad de los gases es otro parámetro que varía en cada región dentro de la celda y así mismo se ve afectada por la presión y la temperatura. La ecuación utilizada para describir estas variaciones está basada en el método de aproximación diluida:

$$D_i = \epsilon^{1.5} (1 - s)^{r_s} D_i^0 \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\gamma_p} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma_t} \quad (1.34)$$

donde D_i^0 es la difusividad de las especies i a presión y temperatura estándar (P_0, T_0). Estos valores de referencia y exponentes (γ_p, γ_t) así como el exponente de obstrucción de poro (r_s) tienen un valor de 1.0, 1.5 y 2.5 respectivamente [37].

1.2.2. Efecto de la Presión

Un incremento en la presión de operación de los gases que se alimentan a la celda también representa beneficios en el desempeño de la celda, puesto que la presión parcial de los reactantes, la solubilidad del gas y la velocidad de transferencia de masa son mayores.

1.2 Condiciones de Operación y Parámetros Importantes

En el apartado anterior se demostró que la presión y la temperatura están estrechamente relacionadas entre sí y un aumento en la presión también se ve reflejado en la magnitud de la densidad de corriente de intercambio (por la presión del oxígeno) y en el potencial de equilibrio. Así también, sabemos que en el lado del cátodo se utiliza comúnmente aire como oxidante en lugar de oxígeno ya que el primero no necesita ser procesado y lo tenemos totalmente disponible. Sin embargo, la concentración de oxígeno en el aire, el cuál es el principal oxidante, es baja (21 %). De esta manera el desempeño de la celda se ve afectado a menos que se aplique la suficiente presión en la entrada del gas como para que la concentración de oxígeno aumente, alcanzando así la capa catalizadora. Esto es por lo que la densidad de corriente en la celda se encuentra en función de la concentración de oxígeno.

1.2.2.1. Densidad de corriente de intercambio

La dependencia que existe entre la presión de los gases y la densidad de corriente de intercambio (catódica) también fue estudiada experimentalmente por Parthasarathy et al [38]. A partir de sus resultados T. Berning [25] obtuvo una relación entre el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio i_0 y el logaritmo de la presión parcial del oxígeno, dando como resultado la siguiente ecuación:

$$i_o(P_{O_2}) = 1.27 \times 10^{-8} \cdot \exp(2.06 \cdot P_{O_2}) \quad (1.35)$$

Ésta ecuación se utiliza para un flujo de entrada de aire que considera la variación de la presión parcial de oxígeno en la mezcla con la presión de operación. Sus variaciones son menores que el efecto de la temperatura pero agregando el efecto de la presión los cambios son significativos.

Tomando como referencia la densidad de corriente de intercambio de $1.46 \times 10^{-6} A/cm^2$ (25°C, 1 atm) y la ec. 1.35, se puede hacer una interpolación lineal para obtener los datos presentados en la Tabla 3. Generalmente los cambios en estas variables favorecen al sobrepotencial por concentración. Sin embargo, es importante saber que un aumento en la presión por encima de 5 atm podría causar daños graves al ensamble membrana-electrodos [39].

Tabla 3. Variación de i_0 con la presión.

Temperatura °C	i_0 1 atm A/cm^2	i_0 2 atm A/cm^2	i_0 3 atm A/cm^2
25	1.46×10^{-6}	2.24×10^{-6}	3.45×10^{-6}
30	2.24×10^{-6}	3.45×10^{-6}	5.31×10^{-6}
50	1.25×10^{-5}	1.93×10^{-5}	2.97×10^{-5}
60	2.95×10^{-5}	4.55×10^{-5}	7.01×10^{-5}
70	6.98×10^{-5}	1.08×10^{-4}	1.66×10^{-5}
80	1.65×10^{-4}	2.54×10^{-4}	3.91×10^{-4}

1.2.2.2. Efecto de la Humedad Relativa

Otro de los factores que influyen en el funcionamiento de la celda es la humedad de los gases. En la literatura [24] se ha reportado que conforme el nivel de humedad se incrementa en los gases de entrada, la densidad de corriente aumenta. Esto se debe a que la membrana se encuentra mejor hidratada, lo cual permite una mayor conducción de iones de un electrodo a otro, obteniendo un mejor desempeño de la celda. Sin embargo, esto es cierto sólo si el electrodo no se encuentra con exceso de agua líquida, lo cual actúa como barrera para que los gases lleguen hasta las capas catalizadoras donde se lleva a cabo la reacción electroquímica.

Como se observa en la ec. 1.33 la conductividad iónica se encuentra en función del contenido de agua, λ y éste a su vez se encuentra relacionado con la actividad del agua mediante las correlaciones reportadas en el trabajo de T. E. Springer et. al [5].

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.84a^2 + 36a^3 (a < 1)$$

$$\lambda = 14 + 1.4(a - 1)(a > 1) \tag{1.36}$$

donde la actividad del agua (a) se define como:

$$a = \frac{P_A}{P_{sat}} + 2s \tag{1.37}$$

Y s está definida como la relación de saturación que considera si existe o no agua líquida en los poros de la membrana [40].

Capítulo 2

Modelación y Metodología

La modelación tiene un papel fundamental en el proceso de diseño y desarrollo de celdas de combustible. Sus ventajas nos permiten entender y predecir su funcionamiento, crear diseños más eficientes y reducir los costos de producción. Sin embargo, para lograrlo se tienen que utilizar modelos que reproduzcan el comportamiento de la celda en un amplio rango de condiciones de operación.

En este capítulo se presentan las ecuaciones de dinámica de fluidos utilizadas para modelar una celda de combustible y las consideraciones que se tomaron en cuenta para resolver el modelo. Así mismo, se presenta la metodología para analizar cada modelo de celda de combustible. El primero de ellos consiste en una celda limitada a un canal y con ella se determina el tamaño óptimo de malla, el espesor de sus componentes, las condiciones óptimas de operación y los parámetros más sensibles del modelo; el segundo corresponde a un modelo de media celda con el cual se realizó un análisis dimensional en los canales de flujo y en diseños modificados de serpiente; el tercer modelo fue una monocelda de 5 cm^2 y con este se llevó a cabo un estudio sobre la alimentación de los gases, la evaluación de diferentes configuraciones de canales y la evaluación de diseños tubulares.

A continuación, se describen las ecuaciones gobernantes utilizadas en el modelo para llevar a cabo la simulación de una celda de combustible tipo PEM.

2.1. Ecuaciones de Dinámica de Fluidos

Los procesos que ocurren dentro de una celda de combustible tipo PEM pueden ser representados generalmente por las ecuaciones de conservación de masa, momentum, energía, especies y transporte de carga.

2.1.1. Conservación de Masa

La ecuación general de continuidad o conservación de masa se aplica para todos los procesos que ocurren dentro de la celda de combustible, tales como el flujo de un fluido, difusión, cambio de fase y reacciones electroquímica. Esta ecuación se escribe en su forma simplificada y en estado estacionario como:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.1)$$

donde ρ es la densidad del fluido y \vec{v} es el vector de velocidad. El término $\nabla \cdot (\rho \vec{v})$ corresponde a la velocidad espacial de un volumen de control.

Esta ecuación establece que la rapidez de crecimiento de la masa contenida en un volumen de control es exactamente igual al flujo neto de masa hacia el mismo volumen de control. Este es el principio de conservación de masa y se aplica a todos los fluidos [41].

2.1.2. Conservación de Cantidad de Movimiento

El principio de conservación de la cantidad de movimiento es una aplicación de la segunda ley de Newton a un elemento de fluido y establece que la rapidez a la cual el momentum de una masa de fluido está cambiando es igual a la fuerza neta externa que actúa sobre la masa.

La ecuación de conservación de momentum en estado estacionario y en un marco de referencia no inercial (no acelerado) es descrita por:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu^{eff} \nabla \vec{v}) + S_m \quad (2.2)$$

donde p es la presión estática, μ^{eff} es la viscosidad promedio de la mezcla y S_m un término fuente que contiene las características del medio poroso y se define como:

$$S_m = \frac{\mu}{k} \cdot \epsilon \vec{v} \quad (2.3)$$

en la cual μ es la viscosidad del gas ($kg/m \cdot s$), k la permeabilidad, ϵ la porosidad (difusores de gas y capas catalizadoras) y \vec{v} es el vector de velocidad superficial en el medio poroso en (m/s).

2.1.3. Transporte de Especies

La ecuación de conservación de especies representa la ecuación de conservación de masa para cada especie individual de un gas. Para determinar la fracción masa local de cada especie y_i , se utiliza la ecuación:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + S_i \quad (2.4)$$

donde S_i es la tasa de generación por la adición de una fase dispersa más cualquier otra fuente que pueda ser definida y \vec{J}_i es la difusión de especies i , la cual es calculada (para un flujo laminar) como:

$$\vec{J}_i = -\rho D_i \nabla y_i \quad (2.5)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión para las especies i .

2.1.4. Conservación de Energía

La ecuación de conservación de energía derivada de la primera ley de la termodinámica establece que el cambio de la energía de una partícula de fluido es igual a la suma del calor añadido a la partícula más el trabajo hecho por ésta misma y puede escribirse de la siguiente forma:

$$\nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j \right) + S_h \quad (2.6)$$

donde E es la energía total, k_{eff} es la conductividad efectiva, \vec{J}_j es el flujo de difusión de las especies j y S_h el término fuente que incluye los procesos irreversibles de generación de calor que ocurren en la celda de combustible. Sin embargo, hay que resaltar que en esta ecuación no se consideraron los efectos de disipación viscosa. Los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación representan la transferencia de energía debido a la conducción y difusión de especies, respectivamente [37].

Puesto que toda la energía liberada por las reacciones electroquímicas no puede ser convertida en trabajo eléctrico debido a las irreversibilidad de los procesos, se incluye el siguiente término fuente:

$$S_h = h_{reac} - R_{an,ca} \eta_{an,ca} + I^2 R_{ohm} + h_L \quad (2.7)$$

donde h_{reac} es el cambio de entalpía neto debido a las reacciones electroquímicas, $R_{an,ca} \eta_{an,ca}$ es el producto de la transferencia de corriente y el sobrepotencial en el ánodo y cátodo, R_{ohm} es la resistividad óhmica del medio conductor y h_L es el cambio de entalpía debido a la condensación/vaporización de agua.

2.2. Modelo Electroquímico

2.2.1. Conservación de Carga

En el modelo PEMFC de Fluent, los procesos electroquímicos de oxidación y reducción son tratados como reacciones heterogéneas que se llevan a cabo dentro de las superficies catalizadoras (en ambos lados de la membrana). Y la fuerza que promueve estas reacciones es el sobrepotencial de superficie; que es la diferencia entre el potencial de la fase sólida y el potencial de la fase electrolito (membrana). Y se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (2.9)$$

donde la ecuación 2.8 es la ecuación de potencial para la fase sólida encargada del transporte de electrones "en los colectores de corriente y medios porosos" y 2.9 es la ecuación de potencial para la fase membrana o electrolito y representa el transporte iónico de los H^+ .

Las variables mostradas en estas ecuaciones corresponden a:

σ = conductividad eléctrica (1/ohm-m)

ϕ = potencial eléctrico (volts)

R = transferencia de corriente volumétrica o corriente de intercambio (A/m^3)

Para este modelo electroquímico (Fig. 2.1) existen dos tipos de condiciones de frontera externas. Aquellas por las cuales atraviesa una corriente eléctrica y aquellas por las cuales no hay corriente. Con respecto a la corriente protónica, ésta no interviene en las fronteras externas de la celda de combustible por lo que se establece una condición de frontera de flujo cero para el potencial de la fase membrana (ϕ_{mem}), en todas las fronteras externas.

Para el potencial de la fase sólida (ϕ_{sol}) existen fronteras externas en el lado del ánodo y del cátodo que están en contacto con el circuito eléctrico externo y solamente a través de estas fronteras pasa corriente eléctrica generada en la celda de combustible. En todas las otras fronteras externas existe una condición de frontera de flujo cero para ϕ_{sol} .

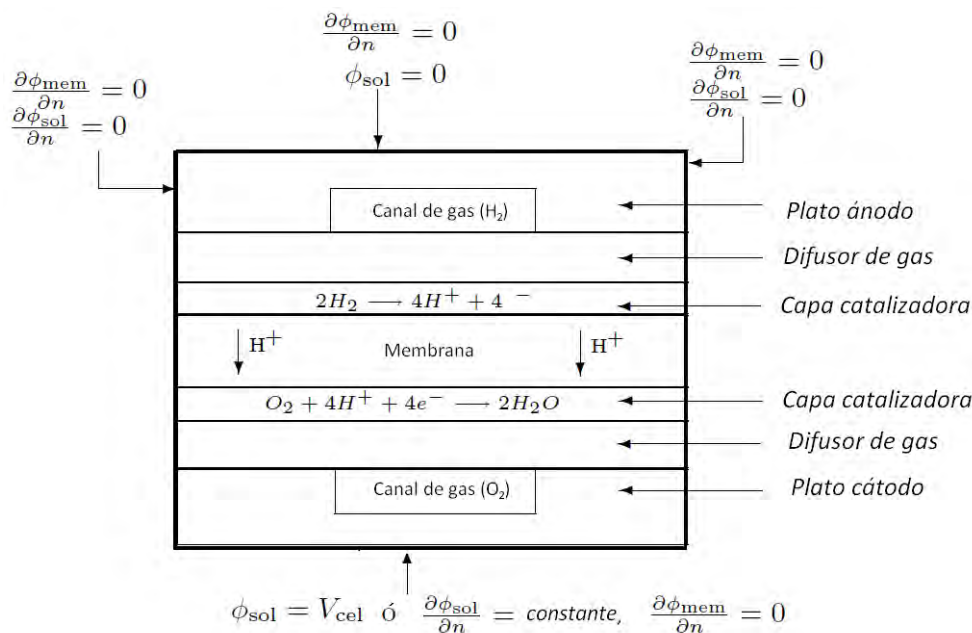


Figura 2.1. Condiciones de frontera para resolver ϕ_{sol} y ϕ_{mem} .

En las fronteras de contacto externo, se establecen valores arreglados para ϕ_{sol} "condiciones de frontera potenciales". En el lado del ánodo se establece un valor de cero y en el lado del cátodo el voltaje de la celda (valor positivo).

La transferencia de corriente, o los otros términos fuente en las ecuaciones 2.8 y 2.9, son diferente de cero solamente dentro de las capas catalizadoras y son calculadas de la siguiente forma:

- Para la fase sólida, $R_{sol} = -R_{an} (< 0)$ en el lado del ánodo y $R_{sol} = +R_{cat} (> 0)$ en el lado del cátodo.
- Para la fase membrana, $R_{mem} = +R_{an} (> 0)$ en el lado del cátodo y $R_{mem} = -R_{cat} (< 0)$ en el lado del ánodo.

Los términos fuente de las ecuaciones 2.8 y 2.9 también son llamados densidad de corriente de intercambio (A/m^3) y se tienen las siguientes definiciones generales:

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{H_2}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left(e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an} / RT} \right) \quad (2.10)$$

$$R_{cat} = j_{cat}^{ref} \left(\frac{O_2}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(-e^{\alpha_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right) \quad (2.11)$$

j_{ref} = corriente de intercambio, referencia volumétrica (A/m^3)

(y_i) = concentración local de especies y valor de referencia ($kgmol/m^3$)

γ = dependencia de concentración (adimensional)

α = coeficiente de transferencia (adimensional)

F = constante de Faraday ($9.65 \times 10^7 C/kgmol$)

Las ecuaciones anteriores son una formulación general de la función de Butler-Volmer y son utilizadas en el modelo para calcular la transferencia de corriente en las capas catalizadoras.

El sobrepotencial de superficie local, η , también conocido como *pérdidas por activación*, son la fuerza que promueve la cinética de las reacciones. Esto generalmente se representa como la diferencia entre el potencial de la fase sólida y el potencial de la fase membrana, ϕ_{sol} y ϕ_{mem} .

La ganancia de potencial eléctrico debido al cruce del ánodo al cátodo se toma en cuenta restando el voltaje a circuito abierto V_{oc} del cátodo.

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (2.12)$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{oc} \quad (2.13)$$

Por medio de las ecuaciones 2.8 a la 2.13, los dos campos de potenciales pueden ser obtenidos.

2.2.2. Conservación de Masa y Corriente

Los términos fuente volumétricos para las ecuaciones de especies (kg/m^3s) están dados por:

$$S_{H_2} = -\frac{M_{w,H_2}}{2F} R_{an} \quad (2.14)$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{w,O_2}}{4F} R_{cat} \quad (2.15)$$

$$S_{H_2O} = \frac{M_{w,H_2O}}{2F} R_{cat} \quad (2.16)$$

donde $M_{w,i}$ es el peso molecular de las especies en ($kg/kgmol$), R_{an} y R_{cat} son las densidades de corriente volumétricas dadas en las ecuaciones 2.10 - 2.11 y F la constante de Faraday [42].

Por otro lado, cabe mencionar que las concentraciones de especies de hidrógeno y oxígeno que aparecen en las ecuaciones 2.10 - 2.11 son valores de superficie y las reacciones que se llevan a cabo en las capas catalizadoras son tratadas como tales.

Así, el flujo difusivo (lado izquierdo de la ecuación 2.17) de cualquier especie reactante estará balanceada por su tasa de producción (lado derecho):

$$\frac{\rho D_i}{\delta} (y_{i,sup} - y_{i,cent}) \eta = \frac{M_{w,i}}{nF} R_{an,cat} \quad (2.17)$$

- D_i = difusividad de especies i (m^2/s)
- η = área específica de la superficie reactante ó relación superficie-volumen ($1/m$)
- $y_{i,sup}$ = fracción masa de especies i en la superficie reactante
- $y_{i,cent}$ = fracción masa de especies i en el centro de la celda
- δ = distancia promedio entre las superficies reactantes y el centro de la celda (m)

La distancia promedio del centro de la celda a la superficie reactante es estimada como $\delta = 1/s$. La ecuación 2.17 se utiliza para obtener los valores de superficie de las concentraciones de H_2 y O_2 , aplicando un procedimiento de solución Newtoniano. Estos valores de superficie son usados para calcular las tasas de cambio de las ecuaciones 2.14 a la 2.16.

2.2.3. Formación de Agua Líquida, Transporte y sus Efectos.

Puesto que las PEMFC's operan relativamente a bajas temperaturas (< 100 °C), el vapor de agua puede condensarse en agua líquida, especialmente a densidades de corriente altas. Mientras que la existencia de agua líquida mantiene la membrana hidratada, ésta también bloquea el camino de la difusión de los gases, reduce la tasa de difusión, el área de superficie reactante efectiva y por lo tanto el desempeño de la celda.

Para modelar la formación y transporte de agua líquida, se utiliza el modelo de saturación [43, 44]. En ésta aproximación la formación de agua líquida y transporte está gobernada por la siguiente ecuación de conservación para la saturación de agua (s).

$$\frac{\partial (\epsilon \rho_l s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \vec{v}_l s) = r_w \quad (2.18)$$

donde el subíndice l representa el agua líquida, r_w es la tasa de condensación que es modelada como,

$$r_w = c_{\Gamma max} \left[(1 - s) \frac{P_{WV} - P_{sat}}{RT} M_{w,H_2O} - s \rho_l \right] \quad (2.19)$$

donde r_w es un término que se agrega a la ecuación de vapor de agua, así como el factor de corrección de presión (fuente de generación masa).

La tasa de condensación constante está relacionada con $cr = 100 \text{ s}^{-1}$. Suponiendo que la velocidad del líquido, v_l , es equivalente a la velocidad del gas dentro de los canales del plato. Dentro de las zonas porosas de alta resistencia, el uso del término de difusión capilar nos permite reemplazar el término convectivo en la ecuación 2.18:

$$\frac{\partial (\epsilon \rho_l s)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\rho_l \frac{K s^3}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right] = r_w \quad (2.20)$$

Dependiendo de la fase húmeda, la presión capilar se calcula como una función de s (La función de Leveret),

$$p_c = \begin{cases} \frac{\sigma \cos \theta_c}{\left(\frac{K}{\epsilon}\right)^{0.5}} (1.417(1-s) - 2.12(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3) & \theta_c < 90^\circ \\ \frac{\sigma \cos \theta_c}{\left(\frac{K}{\epsilon}\right)^{0.5}} (1.417s - 2.12s^2 + 1.263s^3) & \theta_c < 90^\circ \end{cases}$$

donde ϵ es la porosidad, σ es la tensión superficial (N/m^2), θ_c es el ángulo de contacto y K la permeabilidad absoluta.

La ecuación 2.18 modela varios procesos físicos tales como la condensación, vaporización, difusión capilar y tensión superficial. La obstrucción del medio poroso y la inundación de la superficie de reacción son modeladas por la multiplicación de la porosidad y el área de superficie activa por $(1-s)$, respectivamente.

2.3. Consideraciones del Modelo

Antes de mencionar las consideraciones que se tomaron en cuenta para resolver el modelo de simulación hay que resaltar dos puntos esenciales que debe cumplir un modelo cuando se trabaja con celdas de combustible: 1) El modelo electroquímico debe estar directamente acoplado a las soluciones de las ecuaciones de continuidad, de momentum, de especies y de energía, 2) Se deben considerar los tres mecanismos de sobrepotencial de una celda de combustible (pérdidas por activación, por resistencia óhmica y por transporte de masa).

Para el modelo utilizado en este trabajo esto puede demostrarse por medio de la relación que existe entre las ecuaciones descritas en el capítulo 1 y las ecuaciones del capítulo 2. Esto se describe de la siguiente manera:

- a) El sobrepotencial por activación (ec. 1.6) se encuentra agrupado en las ecuaciones de Butler-Volmer (ecs. 2.9 - 2.12) las cuales consideran una caída de voltaje exponencial a bajas densidades de corriente.
- b) El sobrepotencial por resistencia óhmica (ec. 1.8) tiene un comportamiento lineal a lo largo de la curva I-E y es considerado en las ecuaciones de potencial de la fase sólida y fase electrolito (ecs. 2.7 - 2.8) como el inverso de la conductividad.
- c) En el sobrepotencial por concentración (ec. 1.15) intervienen parámetros como: la difusión de los gases, la formación de agua líquida y la obstrucción de poros en los difusores de gas, esto se agrupa en las ecuaciones 2.9 y 2-10 y en el modelo de saturación (ec. 2.17).

Las consideraciones que se tomaron en cuenta para resolver el modelo fueron las siguientes:

- Condiciones estacionarias y no isotérmicas.
- Basado en un cálculo del número de Reynolds (Apéndice 4) los flujos en el canal se consideraron laminares.
- Los medios porosos se consideraron isotrópicos.
- La membrana es impermeable a los gases.
- La distribución del catalizador es uniforme.
- Se incluye el transporte de especies en forma de gas, el transporte de agua líquida, el transporte de protones, energía y agua disuelta en la membrana.
- El transporte de agua en la membrana está basado en los mecanismos de arrastre electro-osmótico y difusión.
- Las reacciones ocurren en la superficie de las capas catalizadoras y el flujo difusivo de las especies están balanceadas electroquímicamente por su consumo/producción, de acuerdo a las reacciones de media celda.

2.3.1. Solución Numérica de las Ecuaciones

Las ecuaciones presentadas anteriormente describen en gran parte todos los procesos involucrados en el funcionamiento de la celda de combustible; sin embargo, la mayoría de estas no pueden resolverse analíticamente (sólo en casos especiales), por lo que es necesario recurrir a soluciones numérica que emplean *métodos de discretización*, los cuales consisten en aproximar las ecuaciones diferenciales parciales a un sistema de ecuaciones algebraicas y que posteriormente son resueltas en una computadora por medio de un método iterativo (SIMPLE, SIMPLEC, PISO, etc). En Fluent se trabaja con dos métodos numéricos de discretización: el segregado y el acoplado; los cuales emplean un proceso de discretización similar (volumen-finito), pero la aproximación usada para linealizar y resolver las ecuaciones discretizadas son diferentes. El método segregado consiste en especificar un flujo de masa y una solución inicial para el inicio de las iteraciones. El método acoplado trabaja con condiciones periódicas (que no es el caso) para resolver las ecuaciones en sistemas simétricos. A continuación se da una descripción más detallada del método Segregado.

Método Segregado: Este método numérico resuelve secuencialmente las ecuaciones de flujo de fluidos. Debido a que estas ecuaciones son no lineales (acopladas) se tienen que efectuar algunas iteraciones de la solución enlazada antes de que se obtenga la solución corregida. Cada paso de esta iteración se describe a continuación y se muestra en el diagrama de la Fig. 2.2.

1. Se proponen valores iniciales de flujos máscicos, fracciones masa (y_i), presión (p), temperatura (T) y los potenciales de celda (ϕ_{sol} y ϕ_{mem}), los cuales serán actualizados conforme se van resolviendo las ecuaciones.
2. Las ecuaciones de momento para u , v y w son resueltas en orden usando los valores iniciales de la presión y los flujos de masa en las caras de cada volumen de control para actualizar el campo de velocidad.
3. Puesto que las velocidades obtenidas en el paso 2 pueden no satisfacer la ecuación de continuidad localmente, se deriva una ecuación de *Poisson* para la corrección de presión de las ecuaciones linealizadas de continuidad y cantidad de movimiento. Esta ecuación de corrección de presión se resuelve para obtener las correcciones

2.3 Consideraciones del Modelo

necesarias de los campos de presión, velocidad y flujos de masa, tales que, la ecuación de continuidad se satisface.

4. Cuando es apropiado las ecuaciones escalares del modelo electroquímico, energía y especies se empiezan a resolver usando los valores actuales de las otras variables.
5. Se realiza una revisión de la ecuación establecida para la convergencia.

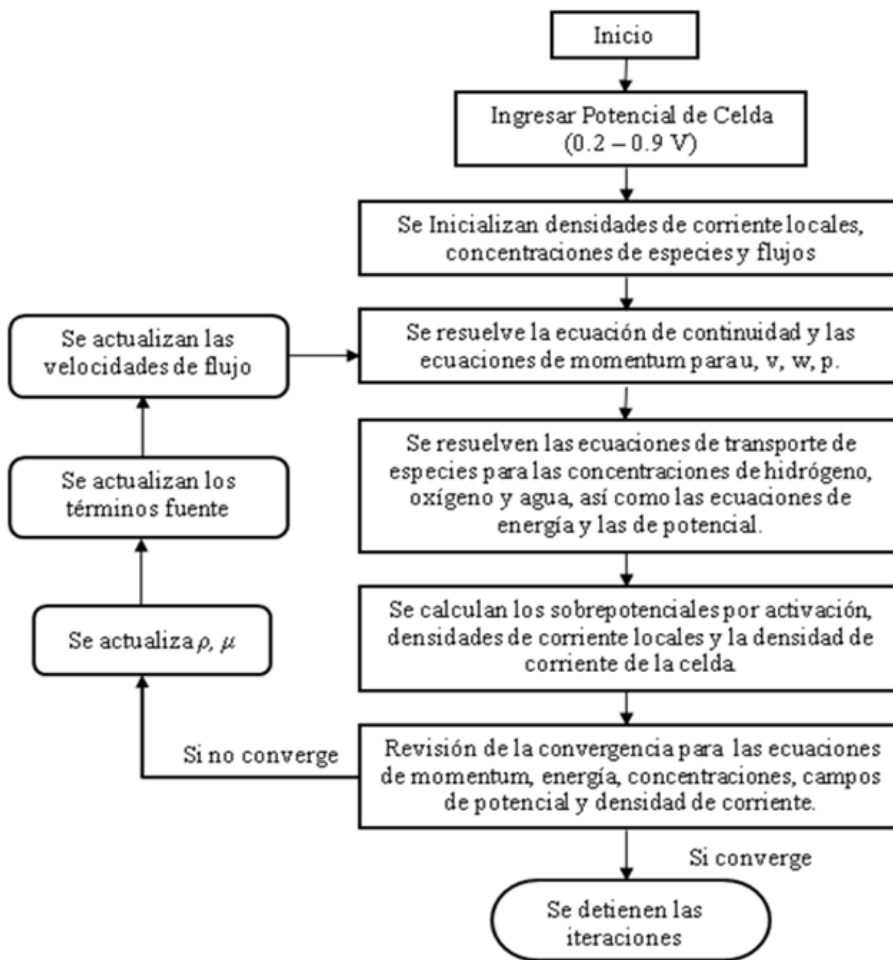


Figura 2.2. Diagrama de solución del método segregado

2.4. Metodología

Para modelar una celda de combustible es importante considerar además de las ecuaciones de CFD una geometría que represente de manera real las dimensiones de todos sus componentes. La altura de los canales; el espesor de los difusores, capas catalizadoras y membrana son indispensables para obtener resultados próximos a lo experimental.

En ésta sección se presentan los modelos computacionales analizados en este trabajo. Los modelos se elaboraron con el software Gambit 2.4.6 y se dividen en tres principalmente: una monocelda con geometría limitada a un canal de 50 mm de longitud, una monocelda completa de 5 cm^2 y una monocelda tubular de 5 cm^2 .

La metodología que se siguió para realizar el análisis completo de los modelos de las celdas de combustible se divide en dos secciones, la primera parte para el análisis de un canal de la celda y la segunda para el análisis de una monocelda con diferentes configuraciones de canales.

Canal

1. Se realizó un estudio de independencia de malla para cada componente.
2. Se realizó una evaluación de los parámetros más sensibles del modelo y su relación con las variables de operación.
3. Se determinó el espesor óptimo de cada componente en función de la respuesta I-E de la celda.

Monocelda

1. Se llevó a cabo un estudio sobre los flujos de alimentación para el modelo de la celda comercial.
2. Se realizó un análisis sobre la altura de los canales en la celda comercial.
3. Se evaluaron diferentes configuraciones de canales (serpentín, espiral e interdigitado).

4. Se llevó a cabo un análisis dimensional en los canales para los diseños anteriores.
5. Se evaluaron diseños alternativos de configuraciones de canales (serpentín curvo, serpentín perforado, serpentín con obstáculos, serpentín ondulado y el diseño en espiral circular)
6. Se evaluaron los diseños de celdas tubulares con canales en paralelo, en espiral e interdigitado.

2.4.1. Modelo de un Canal

Antes de simular una celda de combustible es importante considerar algunos aspectos del modelo como: el tamaño óptimo de la malla, la sensibilidad de los parámetros y el espesor óptimo de sus componentes. Para realizar este análisis se elaboró un modelo simplificado de un canal de la celda de 5 cm de longitud que incluye: platos monoplares (PM), difusores de gas (GDL), capas catalizadoras (CL) y membrana (MEM). La geometría y dimensiones se presentan en la Fig. 2.3 y Tabla 4.

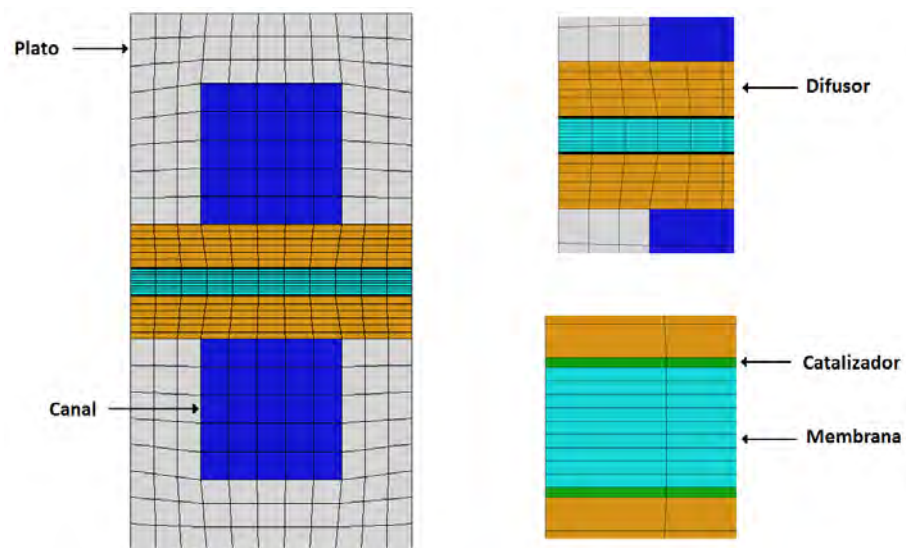


Figura 2.3. Distribución de la malla en los componentes del modelo.

Tabla 4. Dimensiones del canal.

Parámetro	Unidad	Valor
Longitud del canal	mm	50
Altura del canal	mm	1
Ancho del canal	mm	1
Espesor de la pared	mm	0.5
Espesor de los difusores de gas	mm	0.3
Espesor de las capas catalizadoras	mm	0.0015
Espesor de la membrana	mm	0.18

2.4.1.1. Estudio de independencia de malla

Para asegurar la calidad de los resultados y reducir el tiempo de simulación es indispensable realizar un estudio de independencia de malla. Se realizaron variaciones en el tamaño y número de elementos de la malla en los ejes (x, y, z) de todo el dominio y sub-dominios del modelo. Fig. 2.4.

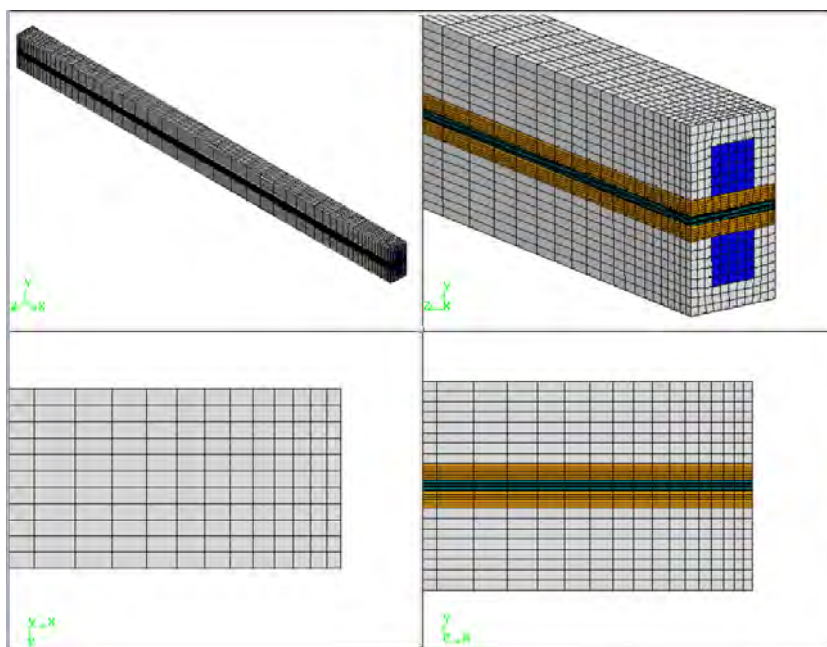


Figura 2.4. Visualización de la malla hexaedral del modelo de un canal.

El objetivo fue encontrar un tamaño de malla que permita obtener resultados confiables y en un tiempo de cómputo considerable tomando en cuenta que se modelará una celda completa. El número de elementos hexaedrales que formaron la malla del modelo fue de 42,400, siendo el que mostró mejores resultados con un tiempo de convergencia de 18.3 min.

2.4.1.2. Parámetros de Modelación

La selección adecuada de los parámetros de modelación es fundamental para simular los procesos que ocurren en la celda de combustible. Tanto las condiciones de operación como los parámetros electroquímicos fueron tomados de valores experimentales (Tabla 5); las propiedades de los componentes se tomaron con respecto a las características de los fabricantes (Tabla 6). Estos parámetros fueron comparados con datos de la literatura [45] - [48].

Tabla 5. Parámetros físicos y químicos del modelo.

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Presión del ánodo	P_{an}	atm	1
Presión del cátodo	P_{ca}	atm	1
Temperatura de la celda	T_C	K	300
Temperatura del combustible y oxidante (H_2, O_2)	T_i	K	300
Humedad relativa (H_2)	HR_{an}	%	100
Humedad relativa (O_2)	HR_{ca}	%	100
Densidad de corriente de intercambio (ánodo)	j_{an}^{ref}	A/m^3	1×10^9
Densidad de corriente de intercambio (cátodo)	j_{ca}^{ref}	A/m^3	2×10^5
Coefficiente de transferencia de carga (ánodo)	α_{an}	-	0.8
Coefficiente de transferencia de carga (cátodo)	α_{ca}	-	0.5
Exponente de concentración (ánodo)	γ_{an}	-	0.5
Exponente de concentración (cátodo)	γ_{ca}	-	1

Los parámetros electroquímicos de la Tabla 5 se utilizaron en las ecuaciones 2.9 y 2.10 para calcular la transferencia de corriente en las capas catalizadoras y los sobrepotenciales por activación.

Tabla 6. Propiedades de los componentes.

Propiedad	Unidad	PM	GDL	CL	MEM
		<i>Grafito</i>	<i>Papel Carbón</i>	<i>Vulcan/Pt</i>	<i>Nafion117</i>
Densidad	kg/m^3	2,719	2,719	2,719	1,980
Cp	$J/kg \cdot K$	871	871	871	2,000
Cond. térmica	$W/m \cdot K$	8	8	8	2
Cond. eléctrica	$1/ohm \cdot m$	1×10^6	5,000	5,000	1×10^{-16}
Espesor	m	0.0015	3×10^{-4}	7×10^{-5}	1.8×10^{-4}
Porosidad	%	-	0.8	0.2	0.2
Permeabilidad	m^2	-	5×10^{-11}	1×10^{-13}	-
Área electroactiva	$1/m$	-	-	2×10^6	-
Peso equivalente (seca)	$kg/kmol$	-	-	-	1,100
Coef. de conducción	-	-	-	-	1
Cond. protónica	-	-	-	-	1

2.4.1.3. Sensibilidad del modelo

En una celda de combustible existen parámetros que dependen directamente de las condiciones de operación y de las propiedades de sus componentes, un modelo computacional debe mostrar el mismo comportamiento, la presión, temperatura, humedad y los parámetros cinéticos-electroquímicos juegan un papel muy importante.

En este punto se llevó a cabo un estudio detallado sobre los parámetros de simulación y su relación con las condiciones de operación. El modelo de la celda se evaluó a presiones de 1, 2 y 3 atm, temperaturas de 25, 50 y 80 °C y humedades relativas del 0, 50 y 100 %. Se determinó la concentración de especies en los flujos de alimentación para cada condición de operación; así mismo, se determinó la variación de algunos parámetros electroquímicos como la densidad de corriente de intercambio en función de la presión y temperatura.

A partir de este estudio se determinaron las condiciones óptimas de operación de una celda de combustible y su relación con los parámetros electroquímicos, los cuales fueron los más sensibles en el modelo.

2.4.1.4. Estudio sobre el espesor de los componentes

Uno de los análisis más importantes que se tienen que realizar para un modelo de celda es la determinación de las propiedades óptimas de sus componentes (difusores, catalizadores y membrana). El espesor de los difusores de gas, su permeabilidad y porosidad tienen un efecto considerable en la distribución de los gases sobre las capas catalizadoras, así mismo, el espesor de las capas catalizadoras, su porosidad, la carga de catalizador, el área electroactiva y el espesor de la membrana contribuyen considerablemente a las pérdidas por activación, resistencia iónica y de transporte de masa.

En la siguiente tabla se muestra la clasificación de los tipos más comunes de membrana y su relación con el espesor, el cual varía desde la membrana comercial más delgada (50 micras) hasta la más gruesa (254 micras). Las membranas comerciales más comunes son la 115 y la 117 fabricadas de Nafion.

Tabla 7. Tipos de membrana y espesor.

Membrana	Espesor (<i>mil</i>)	Espesor (<i>mm</i>)
212	2	0.0508
1135	3.5	0.0889
115	5	0.127
117	7	0.177
1110	10	0.254

Las capas catalíticas incluyen algunos de los parámetros más importantes que se tienen que considerar en la simulación (carga de catalizador y área electroactiva). A partir de estos valores (Tabla 8) y los parámetros electroquímicos (Tabla 5) se establecen las características del catalizador (Pt).

Los parámetros que se consideran en el modelo para representar una capa catalítica son: el espesor de la capa, porosidad, resistencia viscosa y la relación superficie-volumen (η) del catalizador. En este último se incluye la carga del catalizador (a_c) y el área electroactiva (L_c).

Modelación y Metodología

Tabla 8. Propiedades de la capa catalítica.

Electrodo	Espesor (μm)	Espesor (cm)	a_c (cm^2/mg)	L_c (mg/cm^2)	η ($1/cm$)	η ($1/m$)
1	10	0.001	600	0.3	180,000	18,000,000
2	20	0.002	600	0.3	90,000	9,000,000
3	30	0.003	600	0.3	60,000	6,000,000
4	40	0.004	800	0.5	100,000	10,000,000
5	50	0.005	800	0.5	80,000	8,000,000
6	60	0.006	800	0.5	66,667	6,666,667
7	70	0.007	1,000	1	142,857	14,285,714
8	80	0.008	1,000	1	125,000	12,500,000
9	90	0.009	1,000	1	111,111	11,111,111

Así mismo, las propiedades de los difusores de gas se representan por medio del espesor, la porosidad, la permeabilidad y la resistencia viscosa Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades del difusor de gas.

Difusor	Espesor (μm)	D. fibra (μm)	Porosidad (-)	Permeabilidad (m^2)	R. Viscosa ($1/m^2$)
Papel	300	7	0.5	1.08×10^{-12}	9.24×10^{11}
Papel	300	7	0.6	2.64×10^{-12}	3.79×10^{11}
Papel	300	7	0.7	7.42×10^{-12}	1.35×10^{11}
Tela	300	10	0.5	2.21×10^{-12}	4.53×10^{11}
Tela	300	10	0.6	5.39×10^{-12}	1.88×10^{11}
Tela	300	10	0.7	1.51×10^{-11}	6.60×10^{10}

Para calcular estos valores de permeabilidad se utilizó la relación de Davies [49] para materiales fibrosos y fueron comparados con los resultados de la relación de Kozeny-Carman que toma en cuenta el diámetro de la fibra y la porosidad del medio [50].

2.4.2. Modelo de una Celda

El modelo de la celda de combustible que se presenta a continuación consiste en una monocelda con canales en serpentin. Este diseño está basado en la celda comercial de 5 cm^2 de área activa mostrada en la Fig. 2.5.



Figura 2.5. Celda de combustible comercial con canales en serpentin.

El modelo de ésta celda también incluye platos monoplares, difusores de gas (CDG), capas catalizadoras (CC) y membrana (MEM). Las dimensiones y geometría se muestran en la Tabla 10 y Figura 2.6 respectivamente.

Tabla 10. Dimensiones de la monocelda comercial.

Parámetro	Unidad	Valor
Altura del canal	mm	0.8
Ancho del canal	mm	0.8
Ancho de la pared	mm	0.8
Espesor de los difusores de gas	mm	0.3
Espesor de las capas catalizadoras	mm	0.0015
Espesor de la membrana	mm	0.18

El número de elementos hexaedrales que formaron la malla de la monocelda fue de 526,160. El tamaño de malla para los canales y los platos fue de 0.2, para los difusores de gas 0.05, para las capas catalizadoras de 0.004 y para la membrana de 0.03.

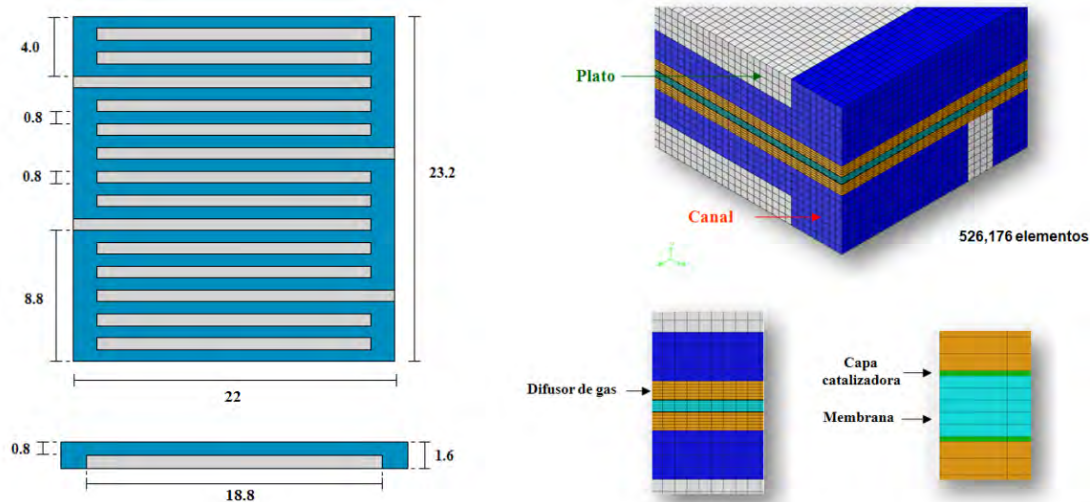


Figura 2.6. Dimensiones del modelo en milímetros y visualización de la malla.

2.4.2.1. Estudio de la alimentación de los gases

Al trabajar con la celda comercial se puede observar que los canales grabados en cada plato no son simétricos. En la siguiente figura se observa dicha orientación (flujos cruzados). Esta condición llevó a realizar un análisis sobre la orientación de los canales y su efecto en las distribuciones de corriente y conductividad iónica dentro de la celda.

Las cuatro variantes de alimentación se muestran en la Fig. 2.7 y se describen a continuación: el primer caso (a) es el tipo de alimentación de la celda comercial; los platos están diseñados para colocarse en la posición de flujos "cruzados", el cátodo se desplaza por encima del ánodo y los gases se alimentan en la parte inferior. En este diseño se puede decir que los platos se fabricaron con el mismo molde. El segundo caso (b) corresponde a este mismo diseño (a) pero un gas se alimenta en sentido contrario y los flujos son "asimétricos". El tercer caso (c) es para los flujos "iguales", uno de los platos se fabrica en espejo con respecto al otro y cuando se coloca un plato encima del otro tanto el hidrógeno como el oxígeno siguen la misma trayectoria de flujo. El cuarto caso (d) tiene la misma posición que el anterior pero un gas se alimenta en la salida del otro y los flujos quedan completamente "opuestos".



Figura 2.7. Diferentes formas de alimentación de gases para la celda comercial, a) flujos cruzados, b) flujos asimétricos, c) flujos iguales y d) flujos opuestos.

2.4.2.2. Análisis sobre de la altura de los canales en la celda comercial

Una vez realizado el análisis del serpentín comercial se llevó a cabo un estudio sobre la altura de los canales con la finalidad de mejorar el transporte de masa de los canales hacia los difusores. Se elaboraron tres modelos (Fig. 2.8) para comparar los efectos que tiene el diseño original (a), con un serpentín plano (b) y un diseño con la altura de los canales reducida a la mitad (c).

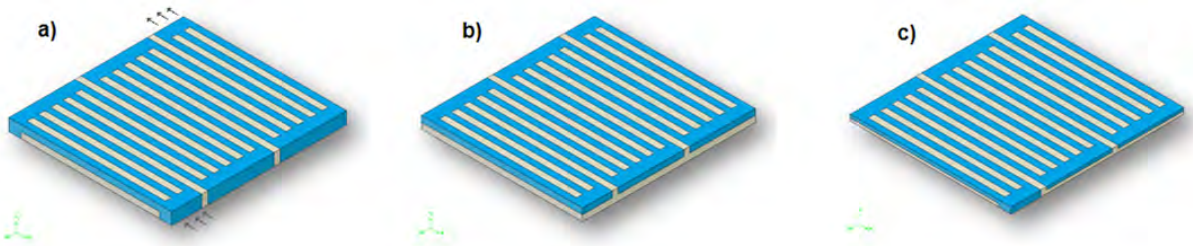


Figura 2.8. Modelos basados en el diseño de la celda comercial, a) Original, b) Plano y c) Altura reducida.

2.4.2.3. Análisis dimensional en los canales

Las dimensiones del canal para cada configuración de canales tienen gran impacto en las distribuciones de los gases dentro la celda. En la literatura se reportan valores óptimos alrededor de 1mm y otros con un valor de 0.8 mm [15, 51]; sin embargo, estas dimensiones dependerán del área activa de la celda, el número de canales en paralelo y en algunos casos del tipo de configuración de canales. El análisis realizado en esta etapa se enfocó a las dimensiones del canal de las configuraciones de serpentin, espiral e interdigitado. Un ejemplo de ello se muestra en la Fig. 2.9 para la configuración de serpentin simple.

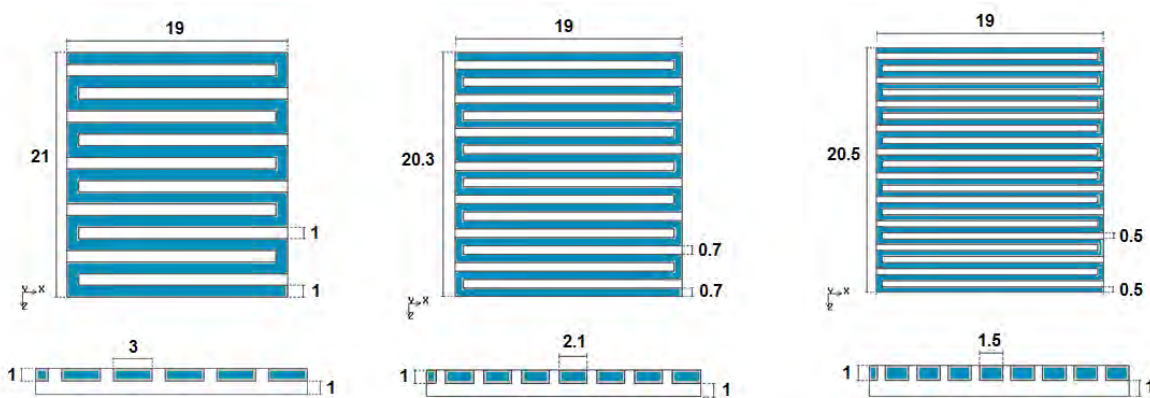


Figura 2.9. Diseños de serpentin con diferente ancho de canal, a) 1 mm, b) 0.7 mm y c) 0.5 mm.

En esta figura se puede apreciar que el ancho del canal provoca que la longitud del serpentin varíe considerablemente a lo largo de toda la configuración de canales. El área activa para los tres casos es aproximadamente de 4 cm^2 .

2.4.2.4. Análisis de las configuraciones de canales

En la actualidad existen una infinidad de diseños de configuraciones de canales que se usan en las celdas para distribuir los gases de diferente manera y así aprovechar eficientemente el combustible y oxidante [52] - [55]. Cabe destacar que la mayoría de estos diseños (comerciales) siguen un patrón que se puede agrupar en cuatro configuraciones básicas. Estas configuraciones se muestran en la Fig. 2.10.

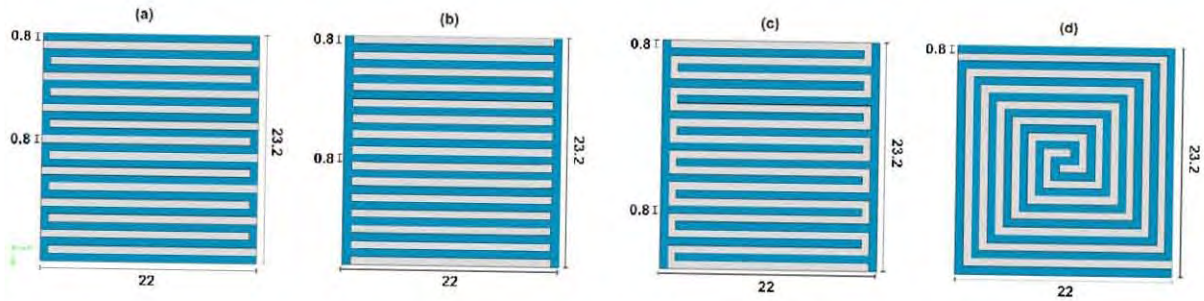


Figura 2.10. Configuraciones de canales. a) Serpentin, b) Paralelo, c) Interdigitado y d) Espiral.

El diseño más común es el serpentin (a) que se usa regularmente en configuraciones menores a 25 cm^2 , seguido del diseño con canales en paralelo (b) usado en stacks de baja y mediana potencia ($< 1 \text{ kW}$), posteriormente el interdigital (c) que se recomienda para su uso como cátodo por su eficiencia en la remoción de agua; y por último el diseño en espiral (d) que es menos común y presenta distribuciones de agua/densidad de corriente concentradas en el centro de la celda.

2.4.2.5. Análisis de los diseños alternos

Buscando otras alternativas para mejorar los diseños actuales de la celda e incrementar su desempeño, se proponen algunos diseños alternativos basados en la configuración de serpentin. Las propuestas fueron tres (Fig. 2.11) y los modelos se diseñaron para promover la turbulencia en los canales de flujo. El diseño de serpentin con secciones curvas (a) también fue analizado y comparado. El primer diseño de canales propuesto con promotores de turbulencia (b) fue el "serpentin-ondulado", la base de la configuración de canales se hizo ondulada para promover oscilaciones en el flujo con dirección hacia los difusores de gas. El segundo diseño (c) fue el "serpentin con obstáculos" para perturbar el flujo a lo largo de toda la configuración. La tercera propuesta (d) fue el "serpentin perforado" diseñado con la finalidad de alterar el flujo en todos los canales y así favorecer la distribución de gas hacia los difusores.

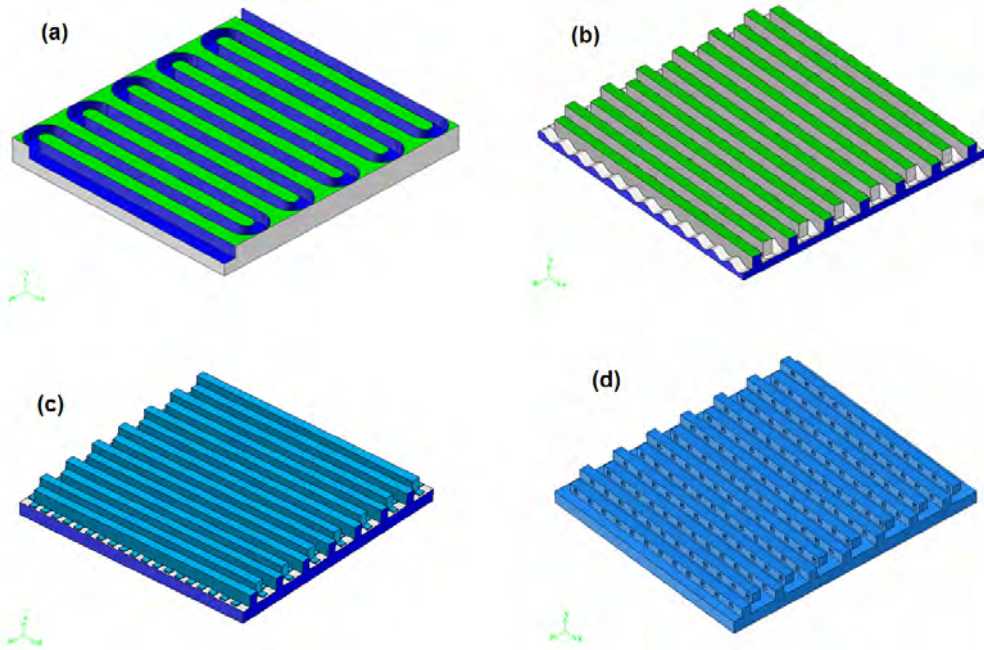


Figura 2.11. Geometría de los diseños alternos, a) serpentin curvo, b) serpentin ondulado, c) serpentin con obstáculos y d) serpentin perforado.

Otro de los diseños propuestos para mejorar la distribución de los gases dentro de la celda y el desempeño de la celda fue el diseño en espiral con canales hemisféricos (Fig. 2.12). La finalidad de utilizar canales de este tipo es para disminuir las caídas de presión que presentan los diseños cuadrados de canales. Así mismo, la altura del canal fue reducida a la mitad (0.4 mm) para incrementar el transporte de masa.

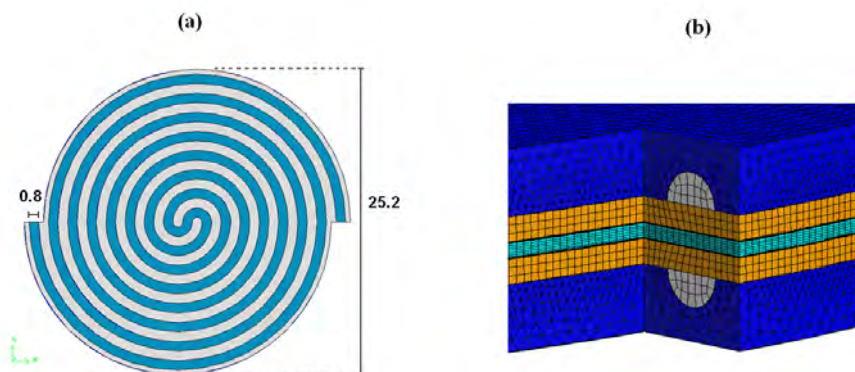


Figura 2.12. Diseño en espiral circular con canales hemisféricos, a) Geometría y dimensiones (mm), b) malla tetraedral-hexaedral.

2.4.2.6. Análisis de los Diseños Tubulares

Con base en los análisis anteriores y el objetivo de encontrar un diseño que disminuya las caídas de presión que presentan los diseños de canales comunes se proponen diseños tubulares de monoceldas (Fig. 2.13). El primer modelo fue un diseño tubular con canales en paralelo (a), en este diseño el hidrógeno se alimenta en los canales del tubo interior (ánodo) y el oxígeno en los canales del tubo exterior (cátodo), concediendo mayor área de flujo para el cátodo (reactivo limitante). El segundo diseño propuesto fue el diseño tubular en espiral (b) que disminuye al máximo las caídas de presión que presentan las configuraciones cuadradas.

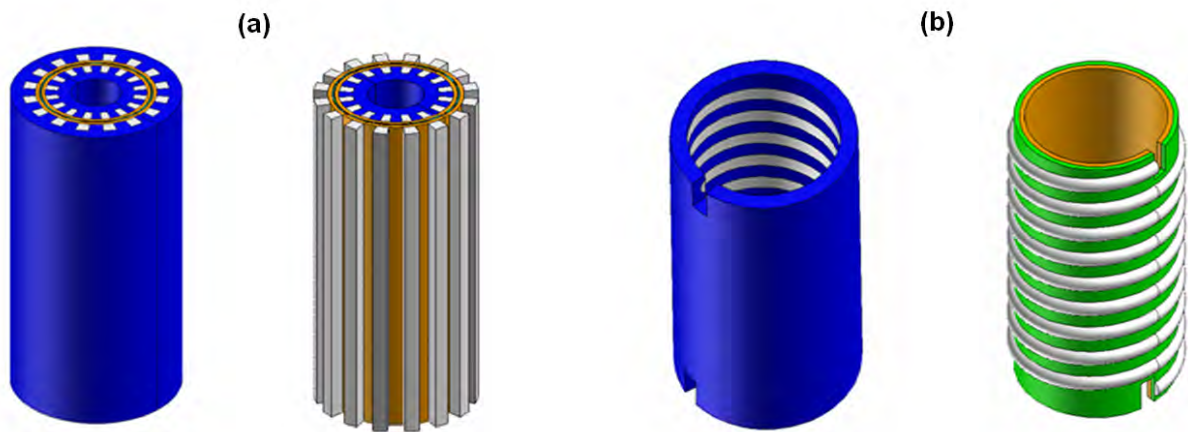


Figura 2.13. Diseños de monoceldas tubulares, a) canales y b) espiral.

Otro diseño propuesto fue el diseño tubular espiral-interdigital (Fig. 2.14) que combina las ventajas de un espiral en el ánodo y las ventajas de un diseño interdigital en el cátodo. Cabe resaltar que debido a la geometría de este tipo de celdas y la forma de los canales no fue posible utilizar una malla hexaedral en algunos sub-dominios del modelo y por esto fue necesario usar una malla tetraedral (Fig. 2.15).

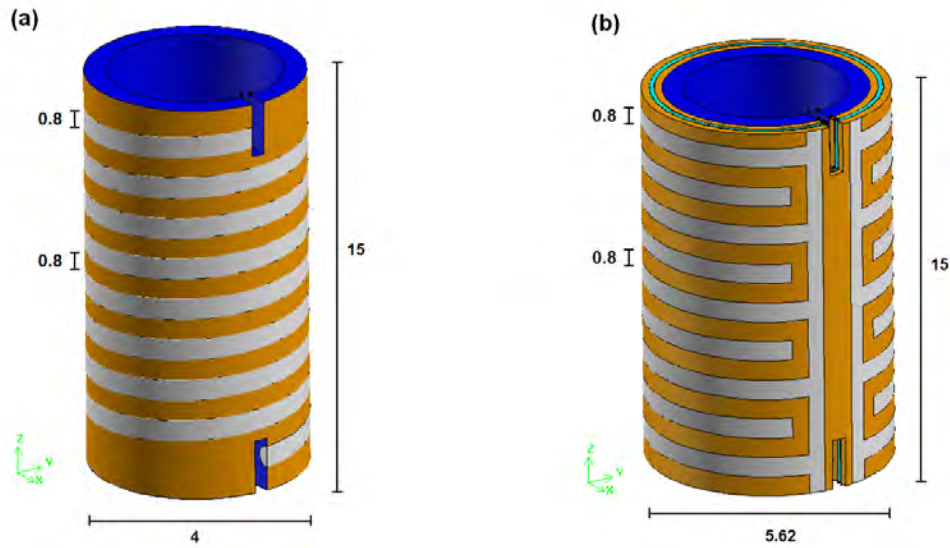


Figura 2.14. Diseño y dimensiones (mm) de la monocelda tubular a) ánodo espiral y b) cátodo interdigital.

Una malla tetraedral requiere gran cantidad de elementos para entregar resultados confiables y de calidad. El número de elementos que integraron la malla del modelo fue de 1,357,796 con tiempo de convergencia de 88 hrs aprox.

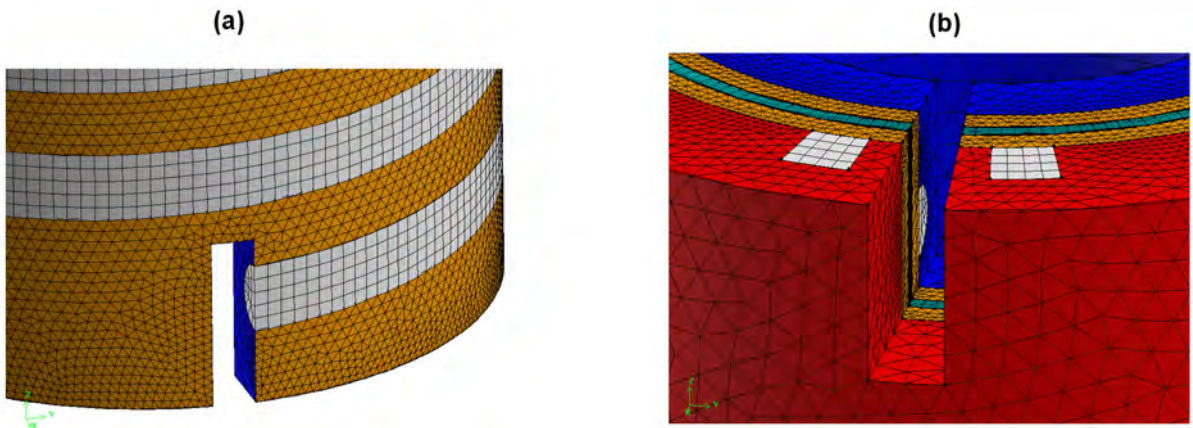


Figura 2.15. Visualización de la malla de la monocelda tubular a) ánodo y b) cátodo.

Las ecuaciones descritas en este capítulo junto con los aspectos relacionados a la geometría, malla y propiedades de los componentes integran las bases para desarrollar un modelo computacional de la celda de combustible tipo PEM, así como para llevar a cabo la simulación.

Capítulo 3

Resultados Numéricos

En este capítulo se presentan los resultados numéricos obtenidos de la simulación para cada modelo de celda de combustible. A partir de la solución de las ecuaciones de mecánica de fluidos y el modelo electroquímico de Fluent se estudió el desempeño de la celda de combustible a diferentes condiciones de operación y con diferentes configuraciones de canales. Los resultados numéricos se presentan por medio de campos de distribución de presión, concentración de especies, densidad de corriente, sobrepotencial y conductividad iónica en diferentes secciones de la celda.

3.1. Modelo de un Canal

3.1.1. Estudio de Independencia de Malla

El estudio de independencia de malla es fundamental para los análisis de dinámica de fluidos computacional (CFD). Esto consiste en discretizar el dominio de interés en una determinada cantidad de volúmenes de control y dependiendo del número de elementos considerados será la precisión de los resultados; sin embargo, en la mayoría de los casos no resulta adecuado construir una malla con demasiados elementos puesto que el tiempo de cómputo se incrementa considerablemente. Esto dependerá de las capacidades de procesamiento que se tenga. El modelo que se evaluó para dicho estudio fue el canal de una monocelda y con él se determinó el tamaño óptimo de malla para cada componente.

Resultados Numéricos

El primer estudio corresponde al canal de la celda debido a que este determina el tamaño de cada elemento en los sub-dominios del modelo. Se evaluaron 4 tamaños de malla con las características mostradas en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros de los diferentes tamaños de malla en los canales.

Modelo	Intervalo	Elementos	Tiempo (convergencia)	Tiempo (curva I-E)
(a)	0.3	20,335	6.67 min	0.9 hr
(b)	0.25	29,600	9.16 min	1.2 hr
(c)	0.2	56,375	16.67 min	2.2 hr
(d)	0.15	97,695	33.3 min	4.4 hr

Los resultados de la simulación (Fig. 3.1) corresponden a distribuciones de presión en la interfaz canal/difusor (CHN/GDL) del cátodo.

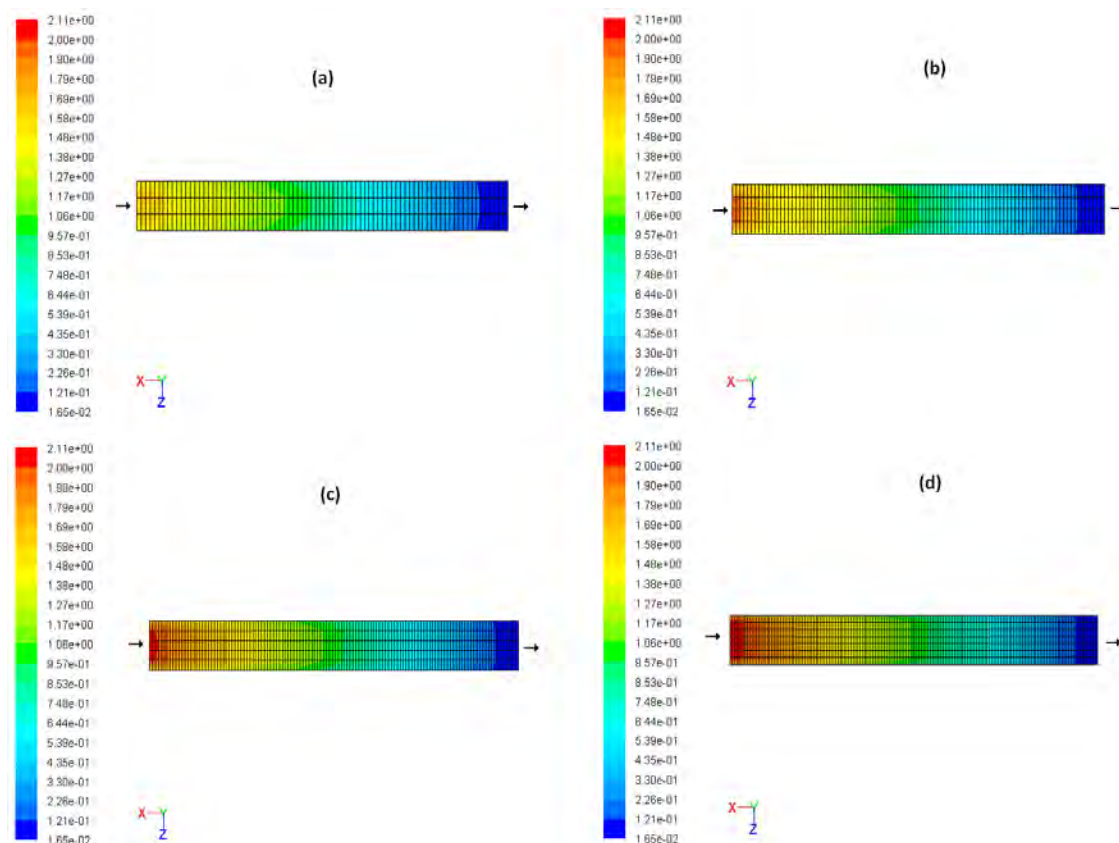


Figura 3.1. Distribuciones de presión en la interfaz (CHN/GDL) del cátodo para cuatro diferentes tamaños de malla, a) 0.3, b) 0.25, c) 0.2 y d) 0.15.

En los contornos se puede observar que la distribución de presión presenta ligeras variaciones a lo largo del canal conforme la malla se va reduciendo; esto indica que la solución depende del tamaño de elemento y para esto fue necesario realizar un estudio de independencia de malla, el cual se describe a continuación.

De acuerdo al trabajo realizado por Roache [56], el índice de convergencia de malla (ICM) se calcula mediante las siguientes ecuaciones:

$$ICM = \frac{1.25|\epsilon|}{r^p - 1} \quad (3.1)$$

$$r = \frac{h_2}{h_1} \quad (3.2)$$

$$\epsilon = \frac{f_2 - f_1}{f_1} \quad (3.3)$$

donde 1.25 es el factor de seguridad para la comparación de tres o más mallas, ϵ es la diferencia relativa entre los valores de presión para un punto específico en los contornos, f_1 es el valor para la malla fina y f_2 para la malla burda; r es la relación entre el tamaño de elemento de la malla fina h_1 y h_2 para la burda; p es el orden del método usado, siendo de primer orden en este caso.

Los resultados del estudio de independencia de malla se muestran en la Tabla 12 y se puede observar que el ICM entre el caso (a) y (b) fue de 24.13%, para el caso (b) y (c) fue de 14.29% y para (c) y (d) fue 7.01%. En la literatura [57] se han reportado como valores ideales aquellos cercanos al 1%, sin embargo, debido al tiempo de cómputo entre cada modelo y considerando que se modelará una monocelda completa con 15 canales se optó por seleccionar el caso (b) como valor de referencia. Con los estudios posteriores el ICM fue reducido.

Resultados Numéricos

Tabla 12. Variables del estudio de independencia de malla para los canales.

Modelo	h (mm)	f (Pa)	ϵ -	r -	ICM -	ICM %
(a)	0.33	0.957	-	-	-	-
(b)	0.25	1.021	0.0618	1.32	0.2413	24.13
(c)	0.2	1.053	0.0286	1.25	0.1429	14.29
(d)	0.15	1.072	0.0187	1.33	0.0701	7.01

El criterio de convergencia establecido para las simulaciones fue de 1×10^{-4} y se necesitaron 600 iteraciones para obtener cada valor de corriente a un potencial determinado. En la Fig. 3.2 se presentan las curvas de polarización para los cuatro tamaños de malla, en ella se puede observar que sólo hubo una diferencia significativa de densidad de corriente a potenciales por debajo de 0.75V. Conforme el tamaño de malla se fue reduciendo el valor de densidad de corriente se incrementaba; sin embargo, el caso (b) mostró una diferencia con respecto a (c), esto fue debido a pequeñas inestabilidades que se presentaron en los residuales, lo cual se eliminó utilizando mallas más finas en los demás componentes.

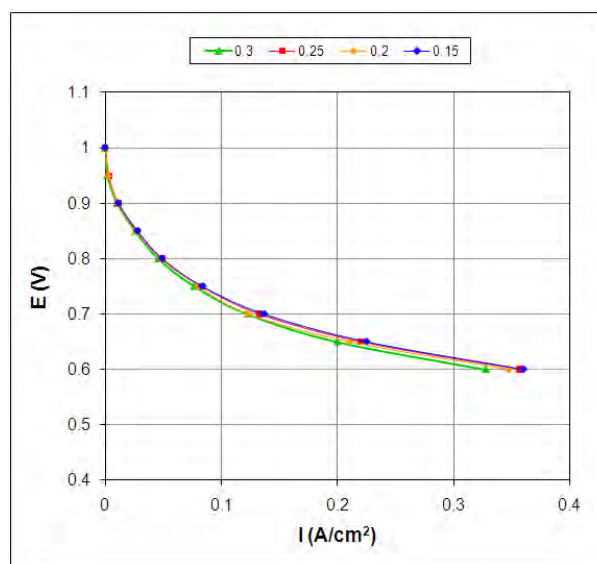


Figura 3.2. Curvas de polarización para cuatro diferentes tamaños de malla, a) 0.3, b) 0.25, c) 0.2 y d) 0.15.

El segundo estudio de independencia de malla corresponde a los difusores de gas. La cantidad de elementos en este componente se fue incrementando en la dirección Y, considerando de 3 a 9 divisiones para el espesor del difusor (Tabla 13).

Tabla 13. Parámetros de los diferentes tamaños de malla en el difusor de gas.

Modelo	Intervalo	Divisiones (Y)	Elementos	Tiempo (convergencia)	Tiempo (curva I-E)
(a)	0.1	3	28,000	8.3 min	1.1 hr
(b)	0.06	5	29,600	9.16 min	1.2 hr
(c)	0.04	7	34,400	13.33 min	1.7 hr
(d)	0.035	9	37,600	15 min	2.0 hr

En la Fig. 3.3 se presentan las distribuciones de transferencia de corriente en la interfaz (GDL/CL) del cátodo donde se puede observar una distribución similar entre (b) y (c), el caso (a) fue el que mostró mayor diferencia debido al tamaño de malla (0.1), incluso la escala no pudo ajustarse a los otros contornos. El caso (d) tuvo un patrón de distribución similar a (b) y (c); sin embargo, presentó valores ligeramente más pequeños a la salida del canal.

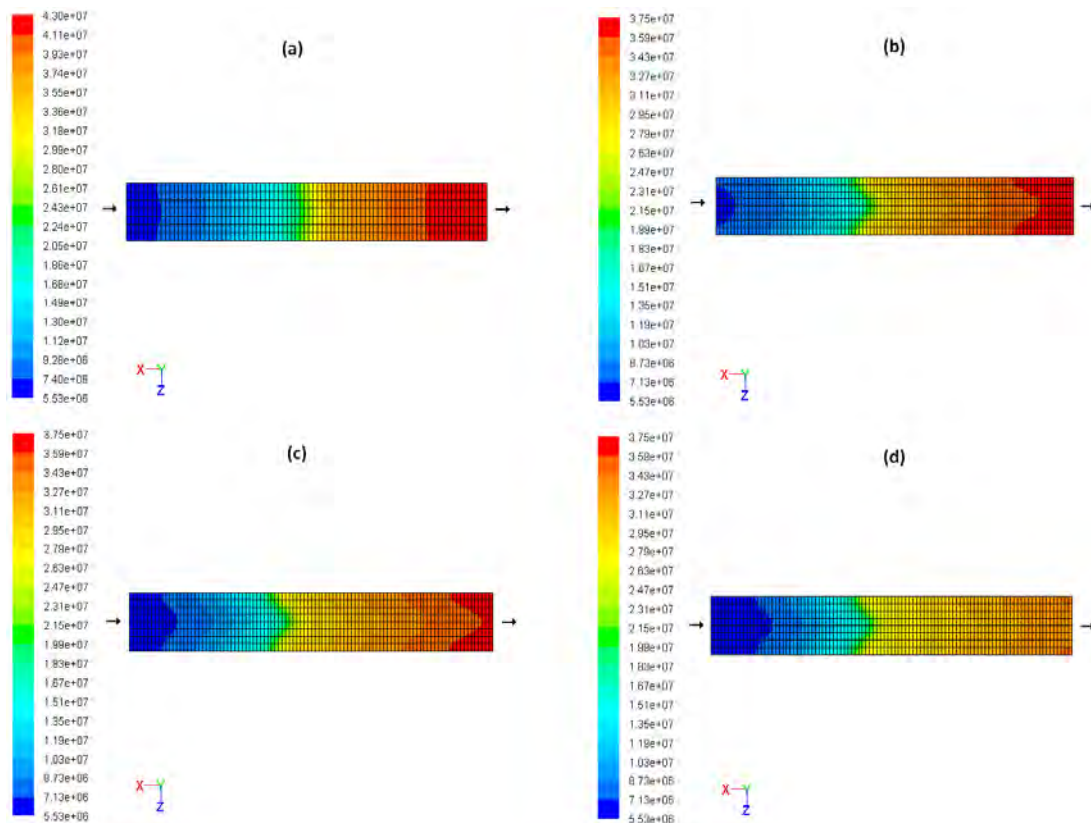


Figura 3.3. Distribuciones de transferencia de corriente (A/m^3) en la interfaz (GDL/CL) del cátodo para cuatro diferentes mallas en el difusor de gas, a) 0.1, b) 0.06, c) 0.04 y d) 0.035.

Resultados Numéricos

La diferencia entre estos resultados se evaluó con el estudio de independencia de malla y los resultados se presentan en la Tabla 14 y en esta se puede observar que el ICM entre el caso (a) y (b) fue de 29.82 %, para el caso (b) y (c) fue de 14.25 % y para el caso (c) y (d) fue de 4.32 %. Considerando el tiempo de cómputo entre cada modelo y el ICM, se tomó el caso (d) como valor de referencia para las simulaciones posteriores.

Tabla 14. Variables del estudio de independencia de malla (GDL).

Modelo	h (mm)	f (A/m^3)	ϵ -	r -	ICM -	ICM %
(a)	0.1	4.30×10^7	-	-	-	-
(b)	0.06	3.71×10^7	0.159	1.67	0.2982	29.82
(c)	0.04	3.51×10^7	0.057	1.5	0.1425	14.25
(d)	0.03	3.47×10^7	0.011	1.33	0.0432	4.32

El tercer estudio que se realizó para determinar el tamaño óptimo de malla fue en las capas catalizadoras y la membrana. En la Fig. 3.4 se presentan los resultados de este análisis para dos tamaños diferentes de elemento; en el primer caso (a) se consideró la malla dividida en 5 secciones para ambos componentes, para el segundo caso (b) fue de 7 divisiones en las capas catalizadoras y 5 para la membrana, el tercero (c) fue de 7 para ambos componentes y el cuarto (d) para un modelo con malla refinada donde se utilizó una malla de 7x7 para los canales y platos, 9 divisiones para los difusores de gas y 7 para las capas catalizadoras y membrana.

El número total de elementos para los modelos y el tiempo de cómputo se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Parámetros de los diferentes tamaños de malla para las capas catalizadoras y membrana.

Modelo	Intervalo (CL)	Intervalo (Mem)	Elementos (-)	Tiempo (convergencia)	Tiempo (curva I-E)
(a)	0.015	0.04	37,600	15 min	2.0 hr
(b)	0.01	0.035	40,800	16.6 min	2.2 hr
(c)	0.01	0.025	42,800	18.3 min	2.4 hr
(d)	0.01	0.01	128,089	70.8 min	9.4 hr

En los resultados de la simulación (Fig. 3.4) se observaron pequeñas variaciones en la distribución de conductividad iónica para cada caso; el modelo (a) fue el que presentó mayor variación con respecto a los otros tres; los resultados de (b) y (c) fueron similares entre sí y el caso (d) sólo presentó pequeñas variaciones a la salida del canal.

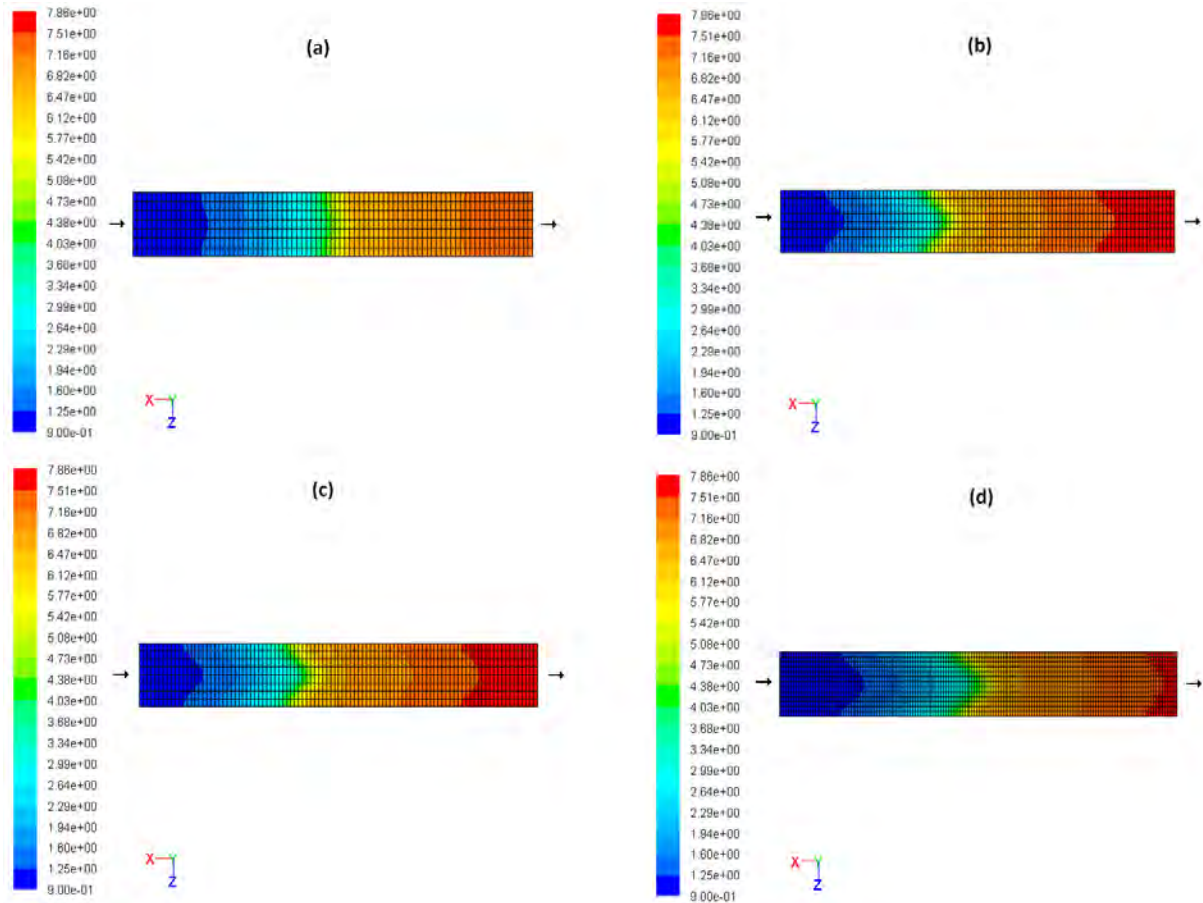


Figura 3.4. Distribuciones de conductividad iónica ($1/\text{ohm}\cdot\text{m}$) en la interfaz (CL/Mem) del cátodo para cuatro tamaños diferentes de malla en las capas catalizadoras y membrana, Divisiones: a) 5×5 , b) 7×5 , c) 7×7 y d) 9×7 con malla refinada.

El estudio de independencia de malla (Tabla 16) demostró que el ICM entre (c) y (d) fue de 0.9%. Considerando el tiempo de cómputo entre los modelos y el ICM, el caso (c) se tomó como valor de referencia.

Resultados Numéricos

Tabla 16. Variables del estudio de independencia de malla (CL y MEM).

Modelo	h (mm)	f ($1/ohm - m$)	ϵ -	r -	ICM -	ICM %
(a)	0.04	6.9	-	-	-	-
(b)	0.035	7.16	0.0363	1.14	0.3177	31.77
(c)	0.025	7.33	0.0232	1.4	0.0725	7.25
(d)	0.01	7.41	0.0108	2.5	0.009	0.9

Cabe mencionar que estos criterios de selección se basaron en la restricción de que los modelos de las monoceldas están formados por 15 canales y el tiempo de cómputo para obtener una curva de polarización sería de 46 hrs. Si el caso (d) hubiera sido seleccionado el tiempo de cómputo sería de 177 hrs.

3.1.2. Sensibilidad de parámetros

El segundo estudio realizado para el modelo de un canal fue el análisis de sensibilidad de los parámetros de modelación. A partir de este estudio se determinaron los parámetros con mayor peso en el modelo y la relación que existe entre cada uno de ellos. Las condiciones de operación como presión, temperatura y humedad relativa afectaron considerablemente a la corriente de intercambio, la composición de los gases y la conductividad de los materiales, entre otros. Las pérdidas por activación y resistencia óhmica son fundamentales para evaluar estas propiedades. A continuación se presentan los resultados numéricos de la celda evaluada a diferentes condiciones de operación.

3.1.2.1. Efecto de la Presión

A partir de las correlaciones presentadas en el capítulo 1 se obtuvieron valores de corriente de intercambio y de composición de los gases a diferentes condiciones de operación. Los resultados que se presentan en la Fig. 3.5 corresponden al análisis de presión; su efecto fue evaluado en términos de la distribución de sobrepotencial. Para este análisis tanto la temperatura como la humedad relativa se mantuvieron constantes a 80 °C y 100%, respectivamente. El potencial de operación de los contornos se fijó a 0.4 V considerando el punto de máxima eficiencia de la celda.

En (a) se puede observar que la distribución de sobrepotencial sobre la superficie del cátodo no es uniforme, es bajo a la entrada y alto a la salida. Sin embargo, cuando la presión se incrementa a 2 y 3 atm, (b) y (c), el sobrepotencial se reduce a lo largo de todo el canal. La menor caída de potencial se observa cuando los gases se alimentaron a 3 atm de presión. Un incremento en la presión de los gases mejora la distribución de especies en la capa catalizadora, promoviendo la reacción completa entre las especies activas y mejorando la respuesta eléctrica de la celda.

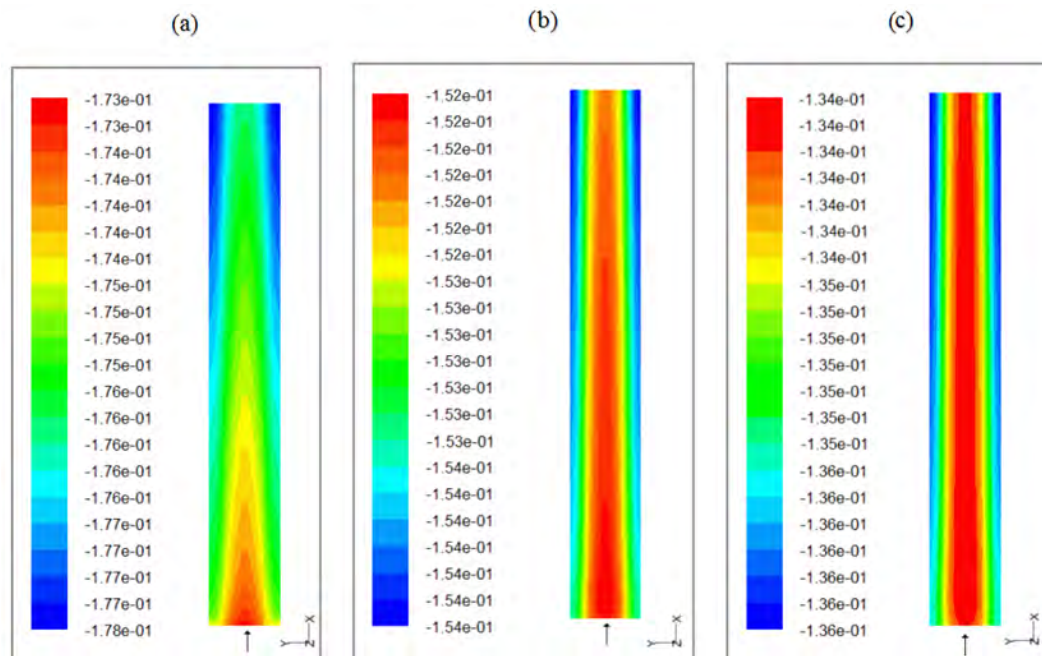


Figura 3.5. Contornos de sobrepotencial por activación (V) a diferentes presiones de operación, a) 1 atm, b) 2 atm, y c) 3 atm.

En la Fig. 3.6 se presenta por medio de curvas de polarización y de potencia el desempeño de la celda a diferentes presiones de operación. En las gráficas se observa que la densidad de corriente se incrementa cuando hay un aumento de presión en los gases. Considerando un voltaje de celda de 0.8 V donde las pérdidas por activación son dominantes y 1 atm de presión la densidad de corriente es de 0.108 A/cm^2 . Cuando la presión se eleva a 2 atm, la densidad de corriente es de 0.2 A/cm^2 , lo que corresponde a un incremento de 0.092 A/cm^2 debido al cambio de presión; este incremento en la densidad de corriente se observa en el rango de 0.8 a 0.5 V.

Resultados Numéricos

Así mismo, se puede observar que cuando la presión se eleva de 1 a 3 atm la densidad de corriente se incrementa de 0.108 a 0.29 A/cm^2 a 0.8 volts, obteniendo una ganancia de corriente de 0.182 A/cm^2 debido a este cambio de presión. La mejor respuesta de la celda se observó a 3 atm. Esto se debe al incremento de la difusividad del gas, al aumento en la densidad de corriente de intercambio y al potencial reversible de la celda, reflejándose en la reducción del sobrepotencial por activación mostrado en la Fig. 3.6. Presiones por encima de 3 atm provocan daños al ensamble membrana/electrodos de la celda. Estas curvas de polarización se correlacionan adecuadamente con las reportadas por T. Berning [25] y F. Barbir [51].

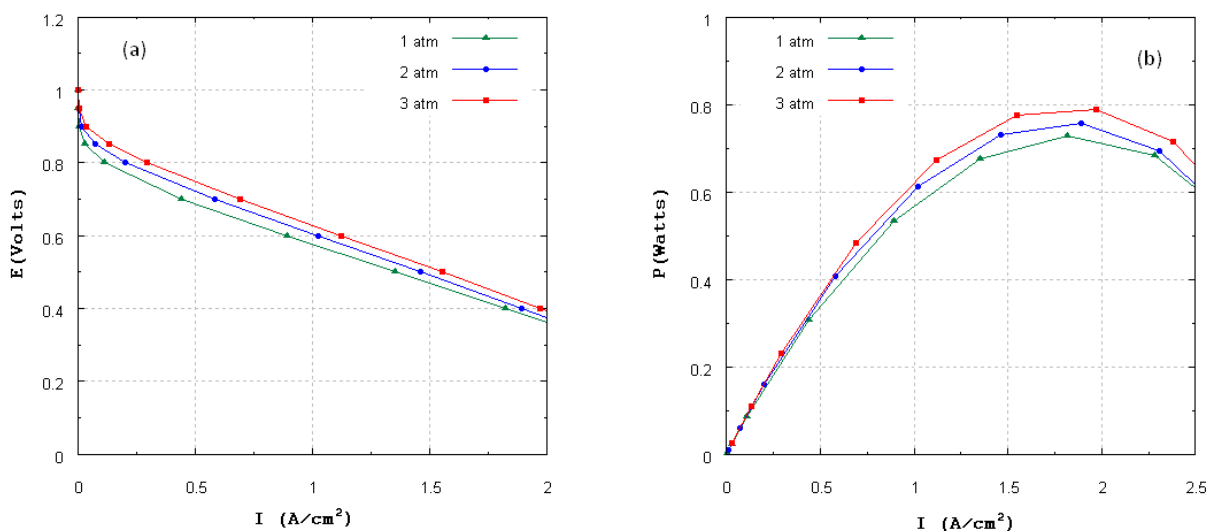


Figura 3.6. Curvas de polarización (a) y de potencia (b) para tres presiones de operación.

3.1.2.2. Efecto de la Temperatura

El segundo análisis corresponde al efecto de la temperatura en el sobrepotencial por activación (Fig. 3.7). En este caso la presión se mantuvo a 3 atm y la humedad relativa del 100%. Los resultados se presentan por medio de contornos de sobrepotencial en la capa catalizadora del cátodo. En la simulación la temperatura de la celda y de los gases fueron las mismas.

En (a) se observa una distribución de sobrepotencial no uniforme a 25°C, es bajo a la entrada del canal y alto en la salida; sin embargo, cuando la temperatura se eleva a 50 y 80 °C (b) y (c) respectivamente, la distribución de sobrepotencial se vuelve homogénea y disminuye en toda la superficie. Esto se debe a que la densidad de corriente de intercambio y la difusividad de los gases se incrementan, mejorando la cinética del electrodo [26].

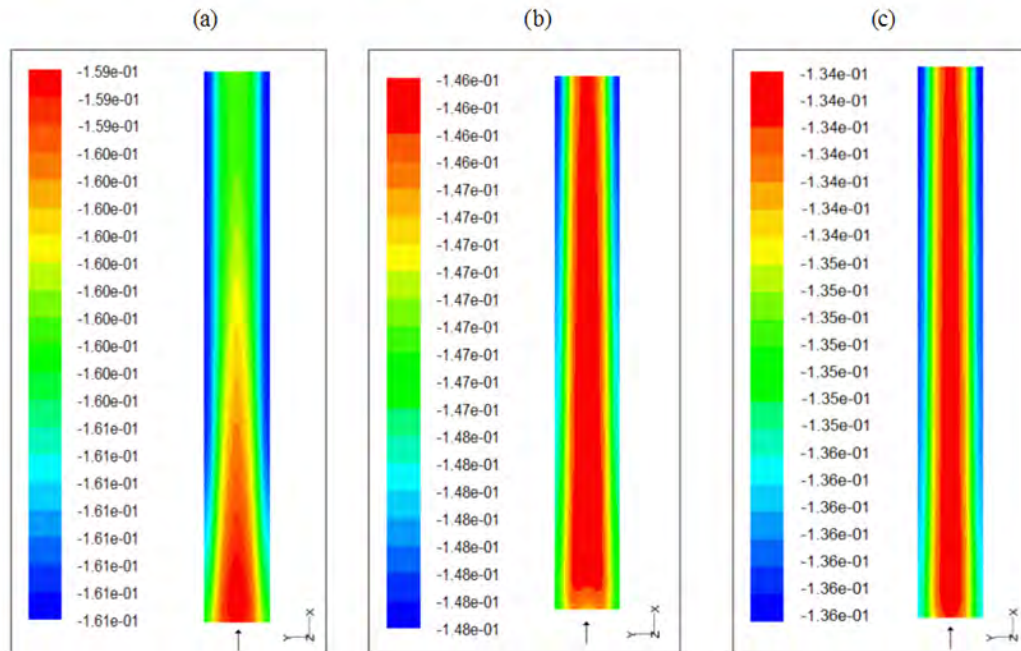


Figura 3.7. Contornos de sobrepotencial por activación (V) a diferentes temperaturas de operación, a) 25°C, b) 50°C, c) 80°C.

En las curvas de polarización (Fig. 3.8) el efecto es más significativo, debido a que otros parámetros como la conductividad de la membrana y la de los materiales están estrechamente relacionados con la temperatura. En este caso la mejor respuesta fue cuando la temperatura se mantuvo a 80 °C, temperaturas más altas provocarían deshidratación en la membrana, aumentando la resistencia óhmica de la celda.

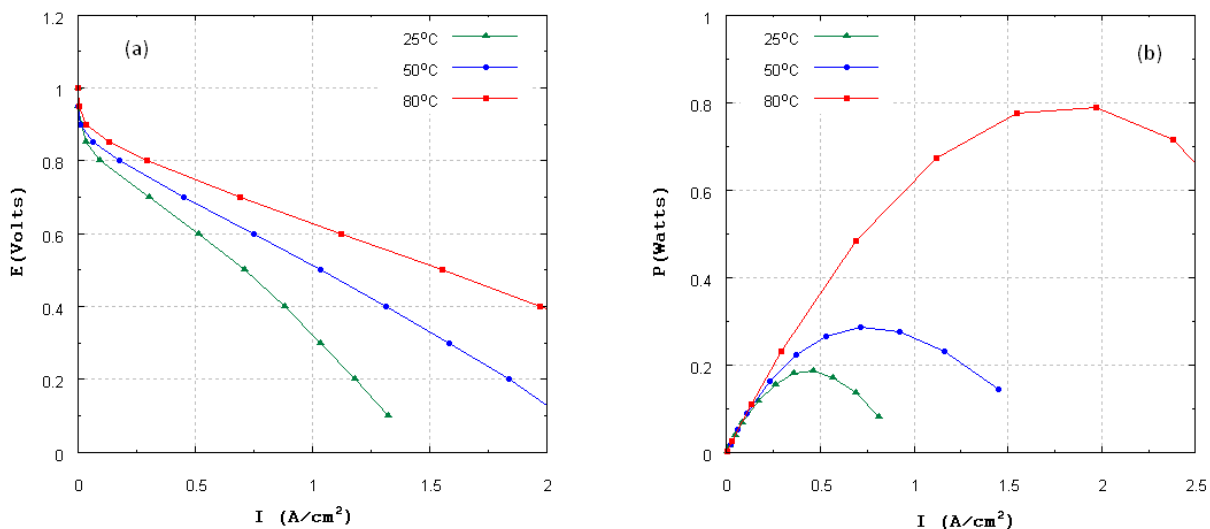


Figura 3.8. Curvas de polarización (a) y de potencia (b) para tres temperaturas de operación.

3.1.2.3. Efecto de la Humedad Relativa

Otro parámetro importante que se ve afectado por las condiciones de operación es el sobrepotencial por resistencia óhmica. Este se encuentra asociado a la resistencia electrónica y iónica de los materiales, en donde los electrones y protones interactúan para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas en la celda.

Una de las opciones que se tienen para reducir estas pérdidas es aumentando el contenido de agua en la membrana por medio de la humidificación de los gases. Para este análisis se modificó la humedad relativa de los gases considerando 3 casos; 25, 50 y 100%. El efecto que provocó en las pérdidas por resistencia óhmica fueron significativas y se puede demostrar en las propiedades de la membrana.

La Fig. 3.9 muestra por medio de contornos de conductividad iónica los efectos que tiene la humedad relativa de los gases.

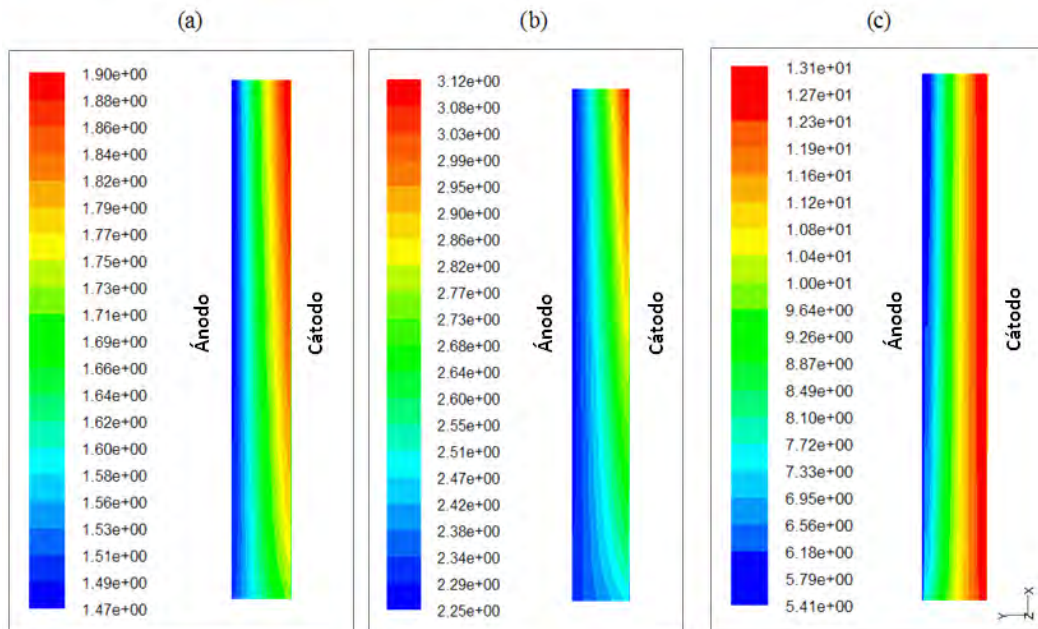


Figura 3.9. Contornos de conductividad protónica ($1/\text{ohm}\cdot\text{m}$) para tres niveles de humidificación, a) 25 %, b) 50 % y c) 100 %.

En condiciones de humedad baja (a) el nivel de hidratación de la membrana es escaso, principalmente en el ánodo debido a la ausencia de formación de agua en este electrodo, pero en el cátodo el agua siempre está presente, aumentando su conductividad protónica. Es claro que la conductividad iónica de la membrana se incrementa drásticamente con el aumento de la humedad relativa en los gases [58]. Esto se puede observar en la escala de los contornos (b) y en la distribución de conductividad iónica (c).

En la Fig. 3.10 se muestra el efecto de la humedad relativa sobre el desempeño de la celda por medio de curvas de polarización y de potencia. En (a) se puede observar la dependencia de la caída óhmica con la humedad, la resistencia iónica de la membrana disminuye considerablemente con el incremento de la humedad relativa de los gases debido a la hidratación de la membrana; su efecto también se refleja en las curvas de potencia (b) mostrando mayor impacto en el desempeño de la celda. La mejor respuesta se obtuvo cuando los gases se mantuvieron completamente humidificados.

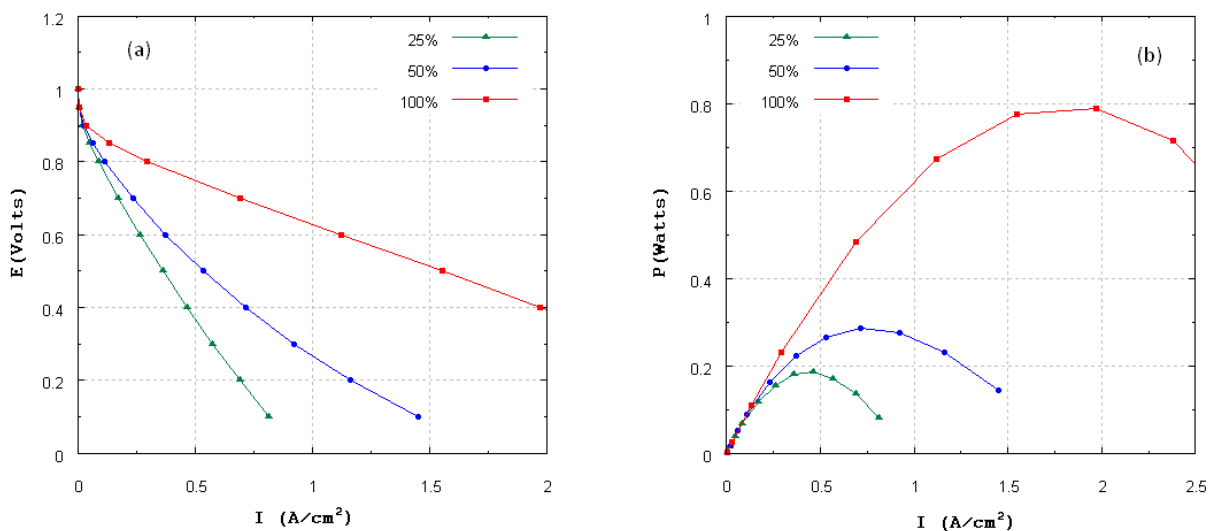


Figura 3.10. Curvas de polarización (a) y de potencia (b) para tres niveles de humidificación.

3.1.2.4. Espesor de los componentes

El tercer estudio realizado para el modelo de un canal fue la determinación de los espesores óptimos de sus componentes; la membrana, capas catalizadoras y difusores de gas contribuyen considerablemente a las pérdidas por activación, resistencia iónica y de transporte de masa.

Membrana

La membrana más usada en las celdas de combustible es la Nafion 117 y su espesor es de $178 \mu m$ (Tabla 8). Sin embargo, actualmente existen diferentes tipos de membrana y espesores. El espesor contribuye significativamente a las pérdidas por resistencia iónica [59] y su influencia fue evaluada en el modelo de celda de combustible de un canal.

En la Fig. 3.11 se presentan los contornos de conductividad iónica para cuatro espesores de membrana. En los contornos se puede observar que bajo las mismas condiciones de operación la distribución de conductividad iónica se conserva, sólo se observa una pequeña diferencia entre la membrana 212 (a) y la 117 (d). Sin embargo, los valores de conductividad sí se ven afectados por el espesor, variando de 1.82 a $2.79 \text{ } 1/\text{ohm} \cdot m$.

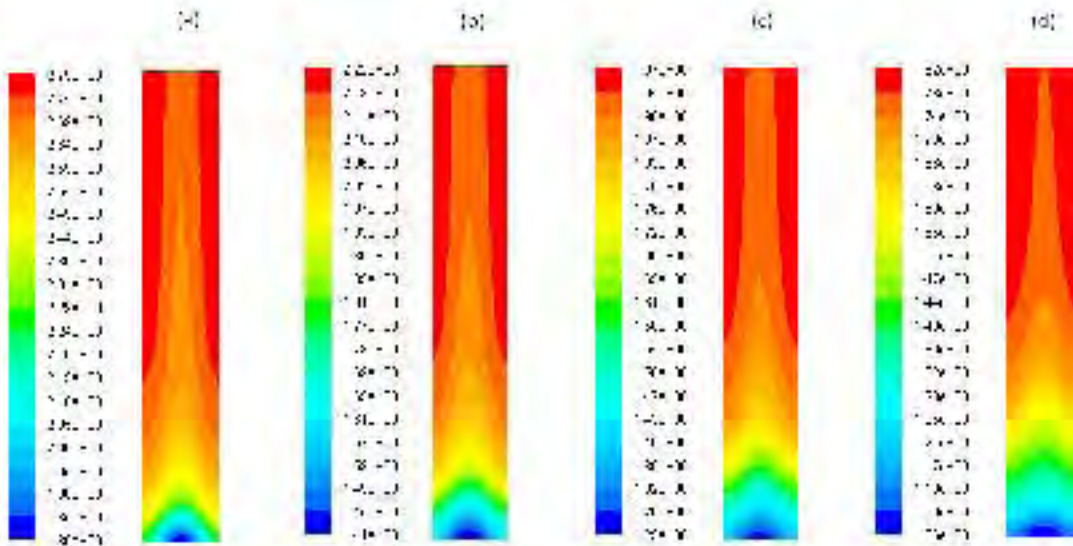


Figura 3.11. Contornos de conductividad protónica ($1/\text{ohm}\cdot\text{m}$) para cuatro espesores de membrana, a) $51\ \mu\text{m}$ (212), b) $89\ \mu\text{m}$ (1135), c) $127\ \mu\text{m}$ (115) y d) $178\ \mu\text{m}$ (117).

El efecto del espesor de la membrana en las curvas de polarización se presenta en la (Fig. 3.12) y se puede observar que influye significativamente en las pérdidas óhmicas. Su efecto es tan importante como la humedad relativa de los gases. Si el espesor de la membrana disminuye la resistencia iónica será menor, mejorando la respuesta de la celda.

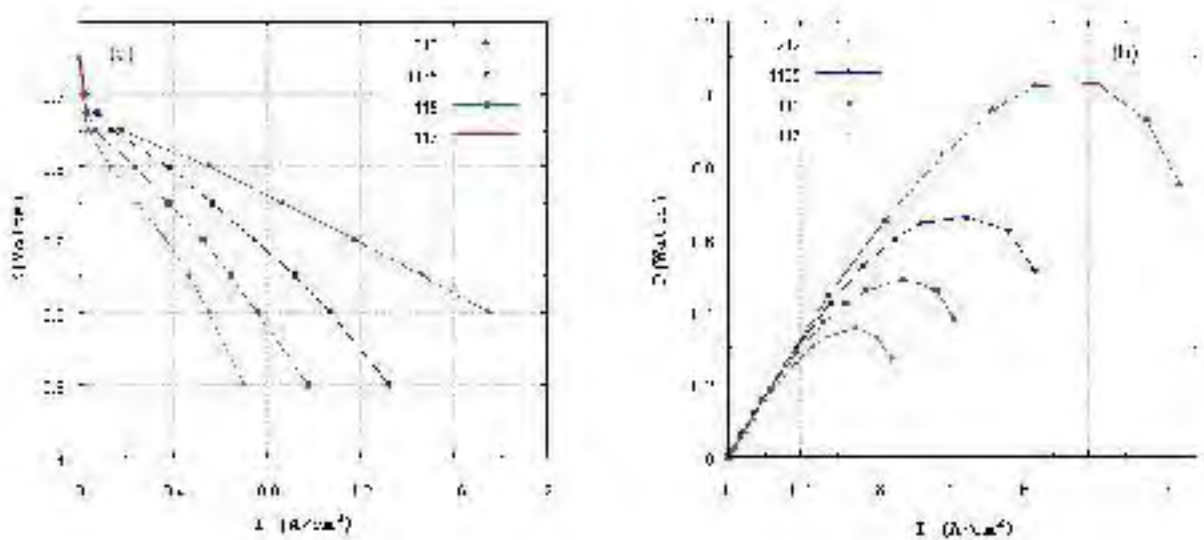


Figura 3.12. Curvas de polarización (a) y de potencia (b) para cuatro espesores de membrana.

Resultados Numéricos

Capas catalizadoras

El espesor las capas catalizadoras contribuye a las pérdidas por activación y en menor escala a las pérdidas por resistencia óhmica y de transporte de masa; su efecto fue estudiado en el modelo de la celda de un canal. La carga de platino y el área electroactiva se conservó en este análisis (1 mg/cm^2 y $1,000 \text{ cm}^2/\text{mg}$). Su espesor se varió de 25 a 50 y 70 micras tanto en el ánodo como en el cátodo.

En la Fig. 3.13 se presentan los resultados por medio de distribuciones de transferencia de corriente (A/m^3) en un plano medio de la capa catalizadora (ánodo). En la figura se puede observar que el espesor de la capa catalítica afecta considerablemente a la transferencia de corriente en casi 1 orden de magnitud entre cada caso y su distribución a lo largo del canal fue similar. Los contornos de transferencia de corriente en el cátodo no mostraron tanta variación.

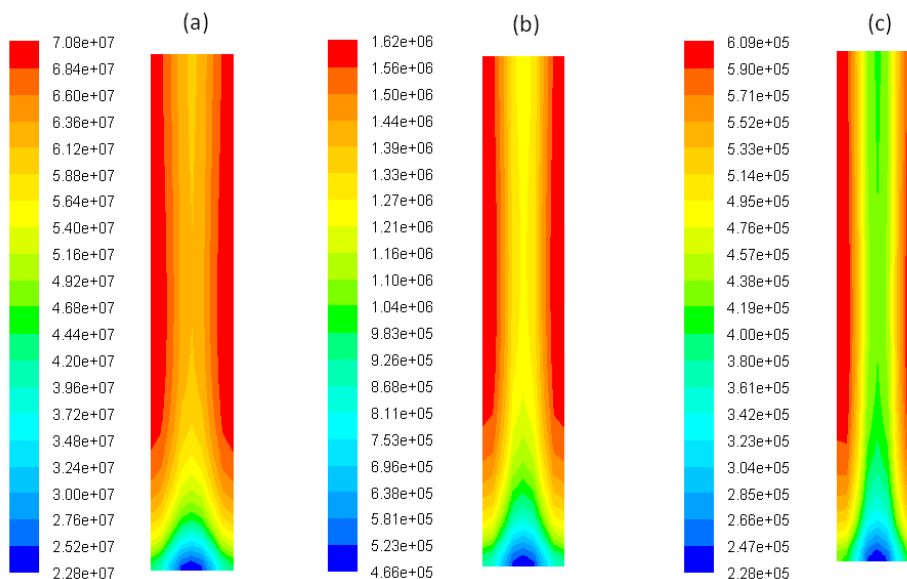


Figura 3.13. Contornos de transferencia de corriente (A/m^3) en el ánodo para tres espesores de capa catalizadora, a) $25 \mu\text{m}$, b) $50 \mu\text{m}$ y c) $70 \mu\text{m}$.

El efecto del espesor en las capas catalizadoras se presenta por medio de curvas de polarización en la Fig. 3.14. En esta figura se puede observar que el efecto no fue tan significativo como en el caso de los contornos, esto se debe a que la contribución de

transferencia de corriente en el cátodo fue dominante; sin embargo, los resultados que mostraron mayor variación fueron los del ánodo. Si el espesor de la capa catalizadora disminuye, la respuesta de la celda se ve favorecida en el orden de decenas de miliamperes, principalmente a altas densidades de corriente.

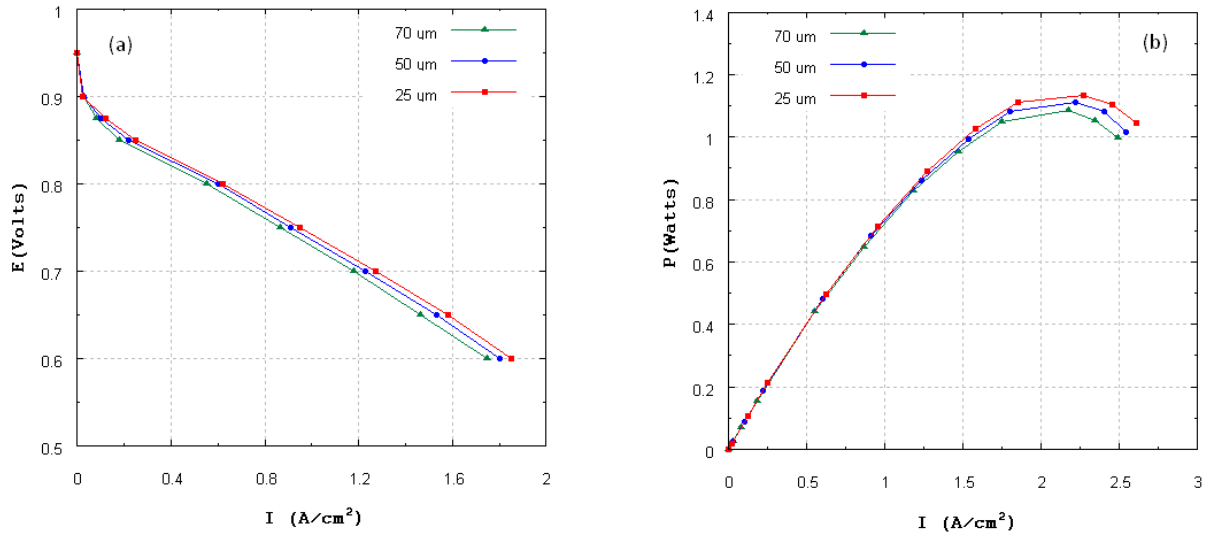


Figura 3.14. Curvas de polarización (a) y de potencia (b) para diferentes espesores de las capas catalizadoras.

Con los resultados obtenidos en esta sección se pudo determinar el tamaño óptimo de malla para cada componente de la celda; se encontraron las condiciones óptimas de operación, los parámetros más sensibles del modelo y se observaron los efectos que provoca el espesor de la membrana y el espesor de las capas catalizadoras. A partir de este estudio, se llevó a cabo la simulación de una monocelda completa usando estos parámetros, sin embargo, debido al tiempo de cómputo para cada modelo ($< 11hrs$) se realizó un estudio previo con modelos de media celda. El objetivo de este estudio fue identificar las configuraciones de canales más apropiadas para la simulación y poder reducir el tiempo de procesamiento.

3.2. Modelo de Media Celda

Para estudiar de manera independiente la distribución de los gases sobre las catalizadoras y evaluar los diferentes diseños de canales se llevó a cabo un estudio de media celda. En el modelo se consideró un plato, canales de flujo en forma de serpentin, un difusor de gas y otro medio poroso que representa la capa catalítica (sin reacción).

3.2.1. Análisis dimensional en los canales de flujo

En la Fig. 3.15 se presentan los resultados de la simulación para el análisis dimensional en los canales de serpentin. Estos se presentan por medio de contornos de presión en la interfaz (GDL/CL), en ellos se puede apreciar la distribución del gas en toda la superficie. En este tipo de configuración la presión disminuye a lo largo de todo el canal, desde la entrada hasta la salida. Así también, se puede observar que conforme el tamaño del canal se reduce, la presión promedio en la superficie aumenta. Las configuraciones que mostraron mejores resultados fueron las de 1 mm y 0.7 mm debido a que la distribución de presión en la primera mitad de la celda se conserva.

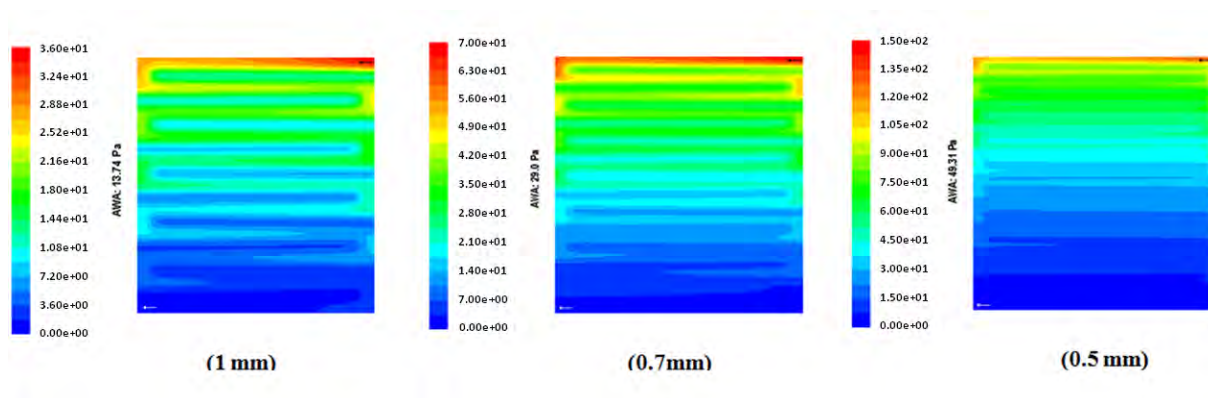


Figura 3.15. Contornos de presión estática (Pa) en la capa catalizadora para los diseños de serpentin con diferente ancho de canal.

3.2.2. Serpentín modificado

El segundo estudio consistió en modificar el perfil cuadrado del canal de serpentín por un canal curvo. Esto con la finalidad de reducir las caídas de presión en esta configuración. En la Fig. 3.16 se muestra una comparación de contornos de presión entre el diseño de serpentín y el serpentín modificado. La caída de presión a lo largo del canal es similar en los dos casos, el cambio de las secciones cuadradas por curvas no mostró ninguna influencia significativa en los resultados. Esto fue debido a la diferencia de mallas, en el serpentín cuadrado se utilizó una hexaedral y en el serpentín modificado una tetraedral. A pesar de que la malla tetraedral tuvo un tamaño de intervalo de 0.1 con 1,306,991 elementos, los resultados no fueron muy precisos y variaron con respecto a la malla hexaedral. Esto se puede observar en la escala de los contornos, el gradiente de presión para el caso (a) fue de 155 a 0 Pa y el del caso (b) fue de 190 - 0 Pa. La caída de presión en (b) fue ligeramente más alta que en (a) lo cual no puede ser posible debido al perfil curvo.

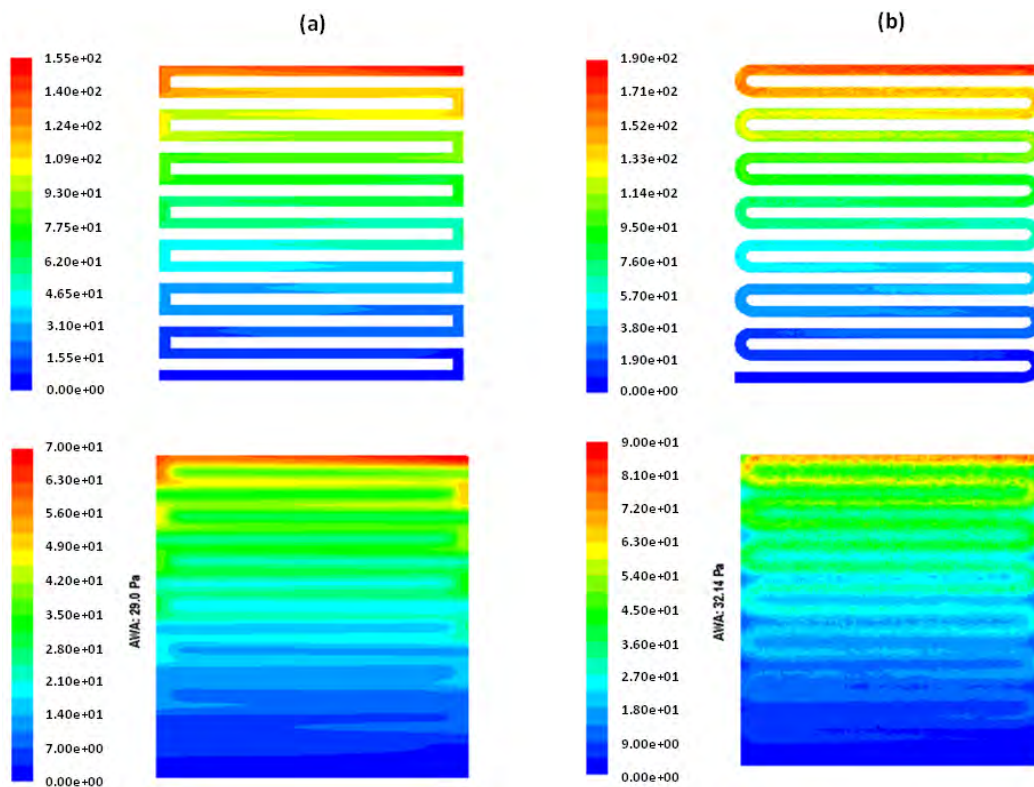


Figura 3.16. Contornos de presión estática (Pa) en los canales y capa catalizadora, a) Serpentin, b) Serpentin Modificado.

Como se demostró en el estudio de independencia de malla hay que reducir el tamaño de elemento hasta que los cambios en los variables de interés no muestren una variación significativa; sin embargo, esto resultaría en un tiempo de simulación demasiado grande sólo para el caso de media celda. La estrategia para la generación de malla consistiría en seccionar los canales donde se encuentran los perfiles curvos, generar una malla hexaedral a lo largo de cada canal y adaptar una malla hexaedral en las secciones curvas. Lo mismo se tendría que hacer para el difusor de gas y capa catalizadora. Cabe mencionar que para los dos casos se utilizó el modelo k-epsilon sin mostrar cambios relevantes en los resultados.

3.2.3. Serpentin con promotores de turbulencia

El tercer análisis corresponde a los diseños de serpentin con promotores de turbulencia. En la Fig. 3.17 se presentan los contornos de presión en la capa catalizadora para los tres diseños, en ellos se puede apreciar la distribución del gas en toda la superficie y el efecto que provocan los promotores de turbulencia en ella. En los tres casos se puede observar que no hay efectos significativos en la distribución de presión; sin embargo, el serpentin ondulado presenta mejor uniformidad en la primera sección (1/3) de la configuración de canales.

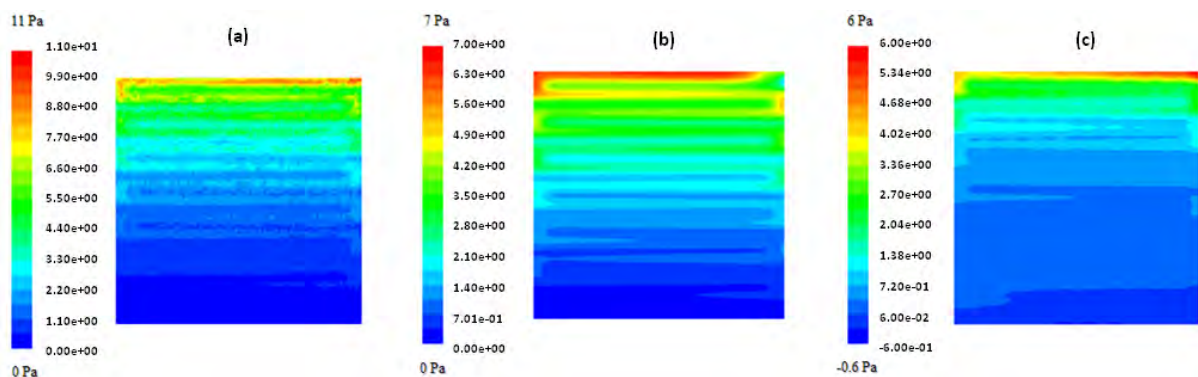


Figura 3.17. Contornos de presión en la capa catalizadora, a) Serpentin - obstáculos, b) serpentin - ondulado y c) serpentin - perforado.

En la Fig. 3.18 se muestra una comparación de contornos de intensidad turbulenta para el serpentin con obstáculos y el serpentin ondulado. Los mayores efectos se presentan en el borde de los obstáculos, principalmente en el segundo caso pero no llegan a ser suficientes para tener un impacto significativo en el flujo del gas y mucho menos en la superficie.

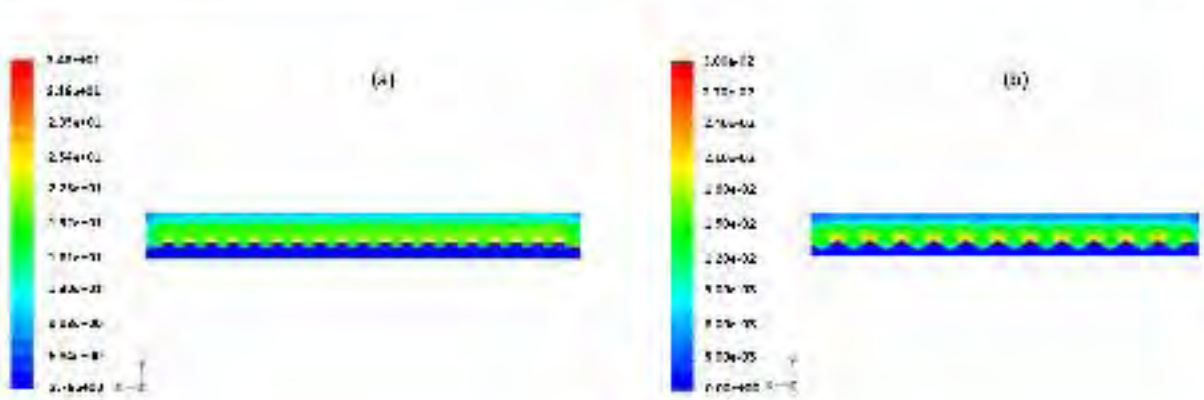


Figura 3.18. Contornos de intensidad turbulenta en el primer canal de los modelos, a) Serpentin con obstáculos y b) Serpentin ondulado.

3.2.4. Serpentin con canales en paralelo

En este modelo (Fig. 3.19) se puede observar que la distribución de presión adopta el mismo patrón de distribución que las configuraciones de canal simple, presión alta en la entrada del gas, reducción de presión cuando el flujo cambia de dirección y presión baja en la salida. En este diseño la caída de presión en la superficie desde la entrada hasta la salida es menor que la de los serpentines de un canal. A mayor número de canales en paralelo menor la caída de presión en la superficie. Es posible aprovechar este concepto para otro tipo de configuración que presente menores caídas de presión.

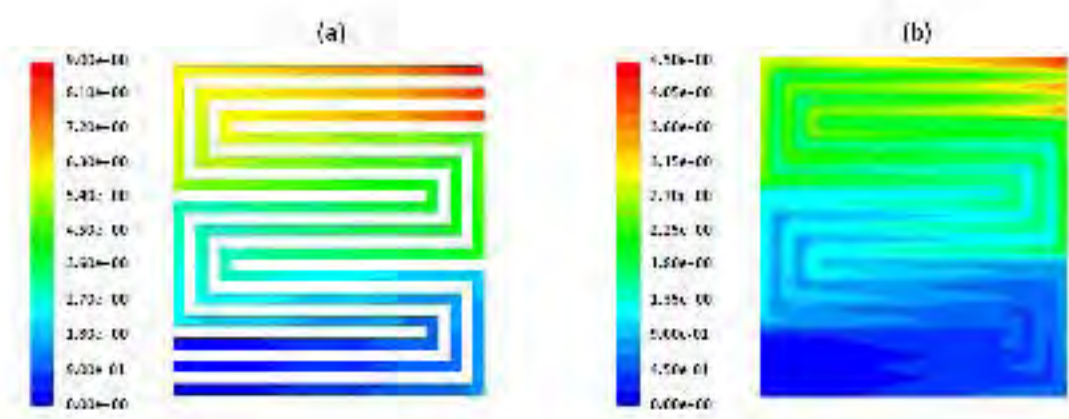


Figura 3.19. Contornos de presión para el serpentin con canales en paralelo. a) Canales y b) Capa catalizadora.

3.3. Modelo de una Monocelda

En esta sección se presentan los resultados que corresponden al modelo de la monocelda. A partir de este modelo se estudiaron los efectos que provocan la alimentación de los gases y las configuraciones de canales en las distribuciones de corriente. Las condiciones de operación fueron de 1 atm de presión, 25 °C de temperatura y 25 % de humedad relativa en los gases. En la primera parte de esta sección se presentan los resultados para el caso de la celda comercial, después los resultados para el estudio de la alimentación de gases con flujos cruzados, flujos asimétricos, flujos iguales y flujos opuestos. Por último, se presentan los resultados de las configuraciones de canales para los diseños de serpentín simple, interdigitado, espiral cuadrado, espiral hemisférico y el espiral tubular.

El objetivo de este estudio fue encontrar una distribución de corriente uniforme sobre toda la superficie de la capa catalítica, principalmente en el cátodo porque es donde se lleva a cabo la reacción que limita el desempeño de la celda.

3.3.1. Serpentín Comercial

El primer modelo que se evaluó fue el caso de la monocelda comercial (Fig. 2.5). Los resultados de la simulación (Fig. 3.20) se presentan por medio de distribuciones de presión, concentración de especies, transferencia de corriente y sobrepotencial en la interfaz difusor de gas/capa catalizadora (GDL/CL), así como distribuciones de conductividad iónica en la membrana, en la interfaz capa catalizadora/membrana (CL/MEM). En esta figura se puede observar que la presión de los gases (a) se reduce gradualmente a lo largo de toda la configuración adoptando el patrón de distribución de los 3 canales en paralelo; la concentración de hidrógeno (b) es alta y uniforme en toda la superficie excepto en la entrada y en las zonas donde los canales tienen mayor profundidad; el agua (c) se absorbe en estas zonas y su concentración es baja sobre toda la superficie. La densidad de corriente (d) no presenta una distribución definida a lo largo de la configuración, es alta en la entrada de hidrógeno y baja donde se ubica la entrada de oxígeno. El mismo efecto se puede observar en la distribución de sobrepotencial (e). El parámetro que se encuentra relacionado con este tipo de distribuciones es la concentración de agua y su efecto también puede observarse en la conductividad en la membrana (f).

Para el cátodo se pueden observar efectos diferentes; la presión del gas (g) se reduce gradualmente, adoptando el patrón de distribución de los 3 canales pero la caída de presión es mayor que la del ánodo; esto se debe principalmente a las propiedades del oxígeno y su difusión a través de la capa difusora de gas. La distribución de concentración de oxígeno (h) adopta un patrón similar, es alta a la entrada y se reduce gradualmente a lo largo de los canales; la concentración de agua (i) tiene una distribución opuesta, es baja a la entrada y alta a la salida debido a la formación y remoción de agua en este electrodo. La distribución de corriente en este electrodo (j) es similar a la del ánodo pero con un efecto más pronunciado, es baja en la entrada de oxígeno y alta en la entrada de hidrógeno, lo que permite asociar este fenómeno con la conductividad iónica de la membrana y la concentración de agua en el ánodo. El sobrepotencial (k) presentó una distribución similar. La conductividad iónica de la membrana (l) también se vio afectada por la distribución de corriente; sin embargo, su valor fue alto en gran parte de la superficie, debido a la concentración y generación de agua en este electrodo.

3.3.2. Análisis de la alimentación de los gases

Con el estudio anterior se demostró que las distribuciones de densidad de corriente están estrechamente relacionadas con la distribución de especies y de conductividad iónica en la membrana. Esto llevó a realizar un análisis sobre la forma de alimentación de los gases a la celda. El primer caso "*flujos cruzados*" corresponde al diseño original de la celda *Electrochem* presentado anteriormente. El segundo caso corresponde a los "*flujos asimétricos*" y los resultados se describen a continuación.

3.3.2.1. Flujos Asimétricos

En la Fig. 3.21 se presentan los contornos de distribución para la alimentación de flujos no simétricos. En los contornos se puede observar que la presión de los gases (a) tiene una distribución similar al caso anterior; la concentración de hidrógeno (b) es alta y uniforme en toda la superficie; el agua (c) mostró el mismo patrón de distribución; sin embargo, la distribución de corriente (d) fue más uniforme sobre la superficie y disminuyó gradualmente hasta la salida del gas mostrando valores bajos en la entrada de oxígeno.

La distribución de sobrepotencial (e) fue similar a la de transferencia de corriente y del mismo modo la conductividad iónica (f), presentando menor actividad donde se ubica la entrada de oxígeno.

En el lado del cátodo las distribuciones de presión (g), concentración de oxígeno (h) y agua (i) mostraron el mismo patrón de distribución que el caso de la celda Electrochem; sin embargo, la distribución de corriente (j) presentó una distribución con valores crecientes a lo largo de la configuración de canales, de igual manera debido a los efectos del ánodo y a la concentración de agua del cátodo. Esto indica que tanto los procesos que ocurren en el ánodo como en el cátodo están estrechamente relacionados entre sí. La distribución de sobrepotencial presentó un patrón similar (k) y la distribución de conductividad iónica (l) fue la misma que el caso anterior.

3.3.2.2. Flujos Iguales

Para el caso donde los flujos se alimentaron en el mismo sentido (Fig. 3.22) se puede observar que la distribución de presión (a) no varió significativamente comparada con los otros casos; la concentración de hidrógeno (b) y la concentración de agua (c) también fue similar; pero en el caso de la transferencia de corriente (d) se presentaron distribuciones con valores muy bajos en la mayor parte de la superficie, excepto en la entrada de hidrógeno. Observando las distribuciones de sobrepotencial (e) y conductividad iónica (f) vuelve a resaltar el efecto de la concentración de agua en este electrodo.

Para el cátodo se observaron los mismos tipos de distribución de presión (g), concentración de oxígeno (h) y agua (i) que para los casos anteriores; sin embargo, la distribución de corriente (j) fue distinta, en casi un tercio de la superficie donde se alimentan los gases los valores de corriente fueron altos, incluso la escala de corriente para este caso se mantuvo entre 3.17×10^8 - 3.55×10^8 A/m^3 . El efecto de alimentar los gases en el mismo sentido favorece la distribución homogénea de corriente en este electrodo. Para la distribución del sobrepotencial no se observó un cambio significativo (k) con respecto al caso anterior. La conductividad iónica (l) tuvo un patrón de distribución similar.

3.3.2.3. Flujos Opuestos

Cuando los flujos se alimentaron de sentido opuesto (Fig. 3.23) no se observaron cambios considerables en la distribución de presión (a), concentración de hidrógeno (b) y concentración de agua (c) respecto al caso anterior puesto que el hidrógeno se alimentó en el mismo sentido; sin embargo, la transferencia de corriente (d) mostró una distribución similar al caso de flujos asimétricos pero con valores de corriente más bajos, ésta diferencia se debe a la conductividad iónica de la membrana en el lado del ánodo. Fue por esto que la distribución de sobrepotencial (e) y conductividad iónica (f) mostraron este patrón.

En el cátodo no se mostraron cambios importantes en la distribución de presión (g), concentración de oxígeno (h) y conductividad en la membrana (i); sin embargo, la distribución de transferencia (i) fue similar al caso de flujos no simétricos y presentó los valores más altos en la entrada del hidrógeno debido a la concentración de agua en esta sección. El sobrepotencial (j) y la conductividad iónica de la membrana (l) no mostraron cambios considerables al caso anterior. El efecto del agua fue el que mostró cambios importante para esta forma de alimentación.

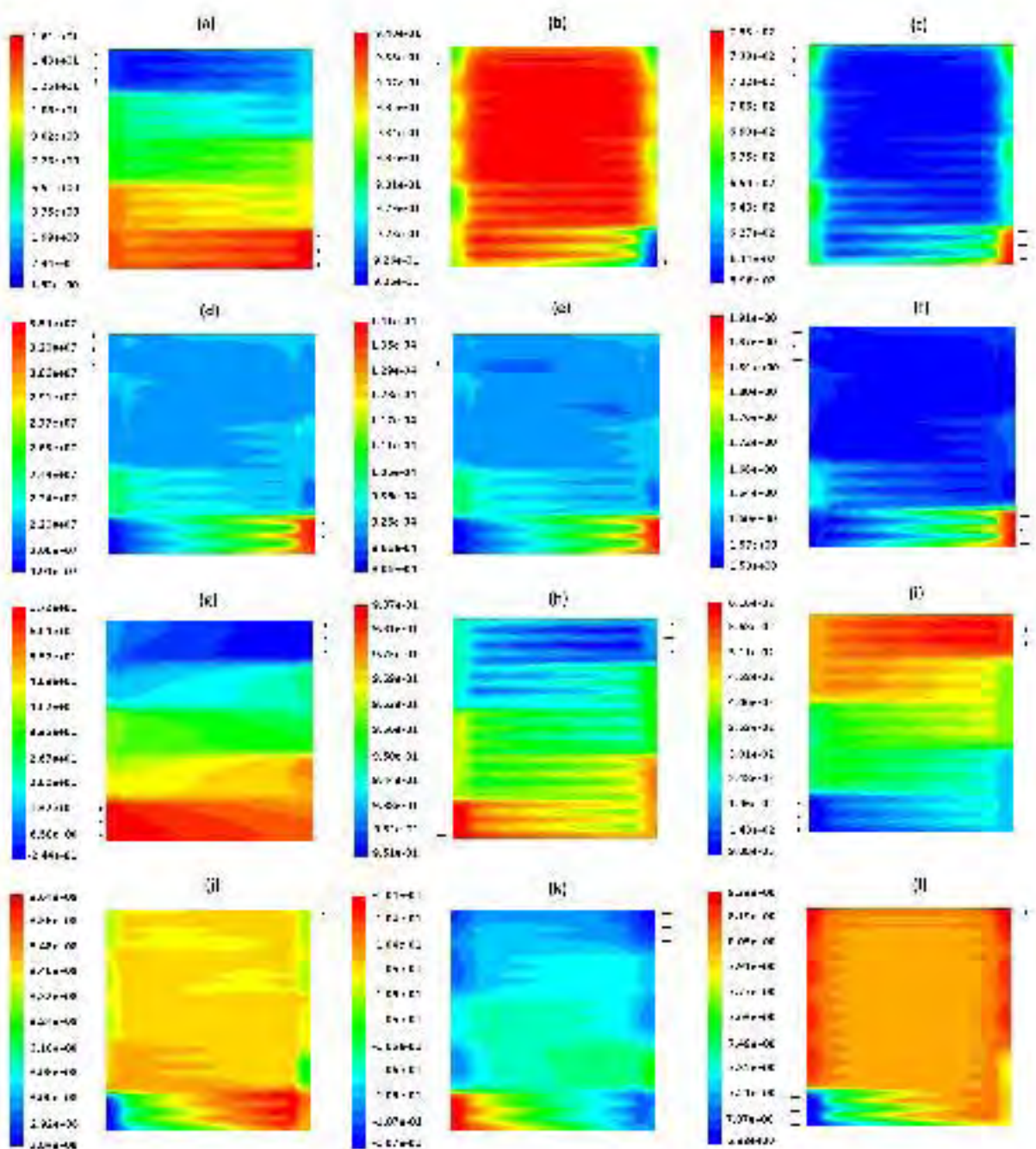


Figura 3.20. Contornos de distribución para la celda comercial con flujos cruzados. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

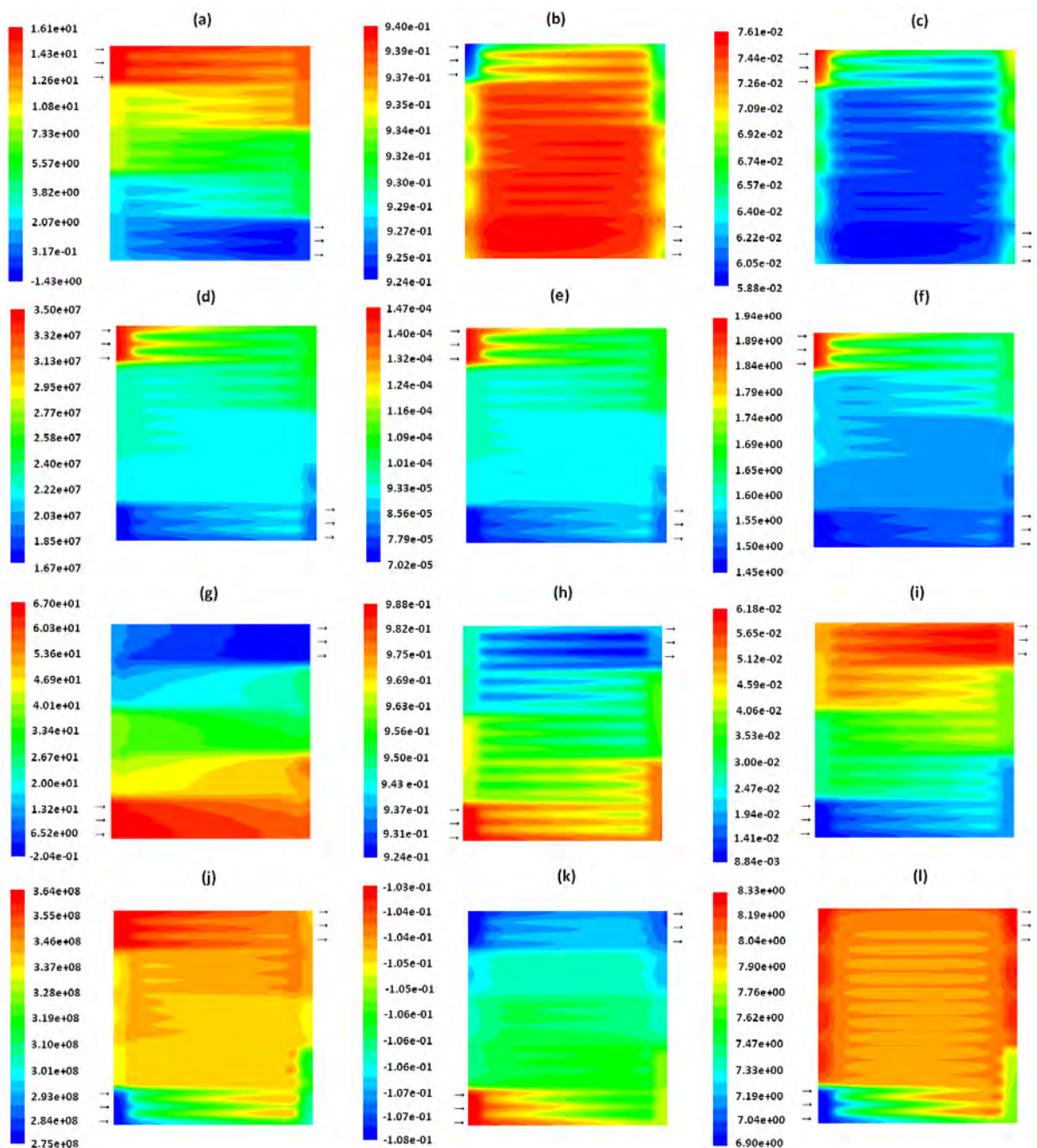


Figura 3.21. Contornos de distribución para la celda comercial con flujos asimétricos. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

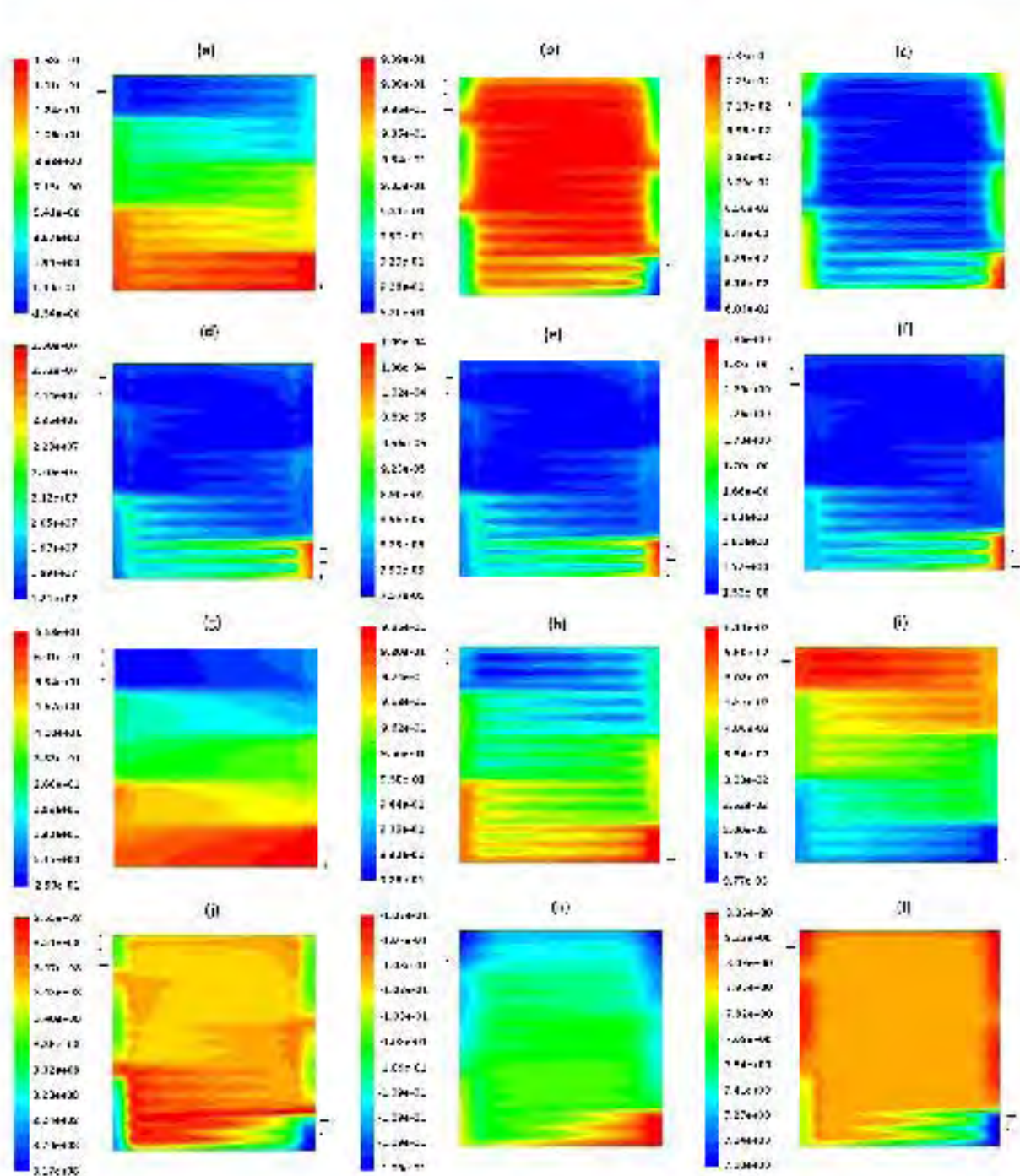


Figura 3.22. Contornos de distribución para la celda comercial con flujos iguales. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

3.3 Modelo de una Monocelda

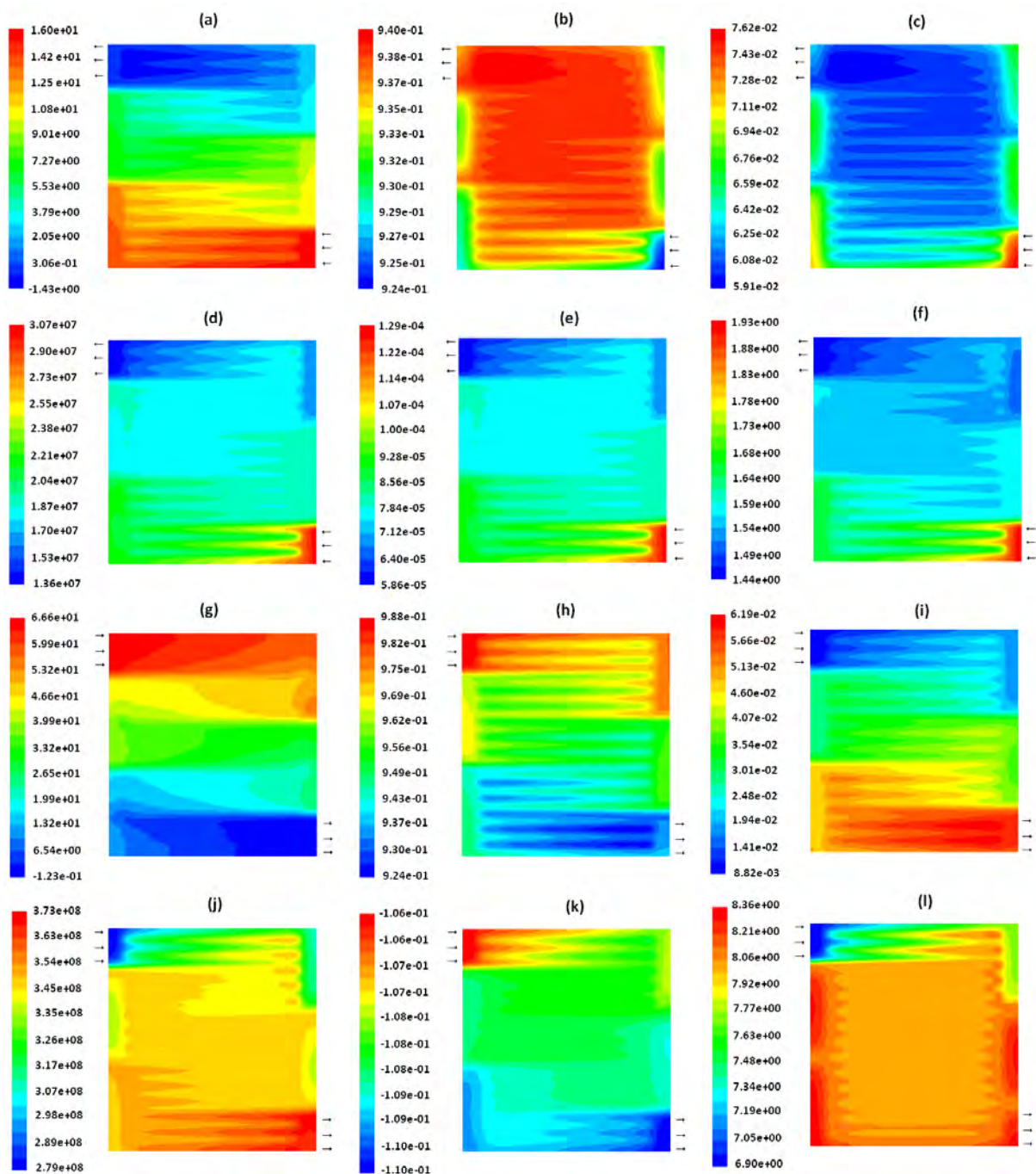


Figura 3.23. Contornos de distribución para la celda comercial con flujos opuestos. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

3.3.2.4. Comparación de los flujos de alimentación

A continuación se presenta una comparación de las distribuciones de corriente para los diferentes flujos de alimentación en el ánodo y cátodo de la monocelda (Fig. 3.24). En las distribuciones de corriente se puede observar que el caso de "flujos iguales" (c) resultó tener una distribución de corriente más uniforme para el cátodo, incluso la escala fue más cerrada que los otros casos. Esta distribución indica que los procesos que ocurren dentro de la celda se ven favorecidos cuando los flujos se alimentan en el mismo sentido. Por lo tanto, las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en los electrodos están en función de los procesos de transporte de masa que ocurren en los difusores de gas, así como del transporte iónico y la difusión agua que ocurren en la membrana.

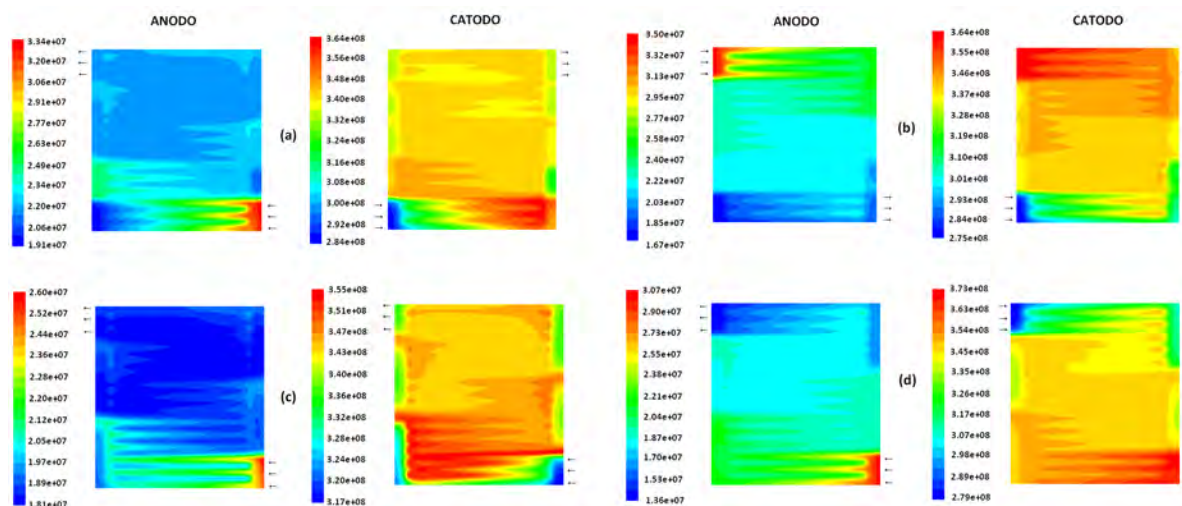


Figura 3.24. Distribuciones de transferencia de corriente (A/m^3) para diferentes formas de alimentación de los gases en la celda comercial, a) flujos cruzados, b) flujos asimétricos, c) flujos iguales y d) flujos opuestos.

3.3.2.5. Análisis de la altura en los canales

Una vez determinado el sentido de alimentación de los gases se llevó a cabo otro estudio para evaluar los efectos que provocan las secciones con mayor profundidad en la celda comercial. Se evaluaron dos modelos diferentes, uno de ellos fue un serpentín plano con tres canales en paralelo y el otro con el mismo diseño comercial pero con la altura de los canales reducida a la mitad (0.4 mm).

3.3 Modelo de una Monocelda

Los resultados se muestran en la Fig. 3.25 junto con los resultados del análisis anterior, sin embargo, la escala de los contornos fue ajustada en al mismo valor para resaltar las diferencias entre los flujos de alimentación y los diseños de esta sección.

En esta figura se puede observar que para el caso de la celda comercial (a) y el serpentín plano con flujos cruzados (b) no hay una diferencia significativa en las distribuciones de corriente; el caso de flujos asimétricos (c) presenta máximos en la entrada de hidrógeno y mínimos en la de oxígeno, el caso de flujos iguales (d) mostró una distribución de corriente uniforme y el caso de flujos opuestos (e) presentó las mismas variaciones; sin embargo, si la altura de los canales se reduce a la mitad para el caso de flujos iguales (f) la distribución de corriente resulta ser la más homogénea de todos los casos. Esta reducción garantiza que los procesos de transporte de masa y electroquímicos se vean aún más favorecidos para este diseño.

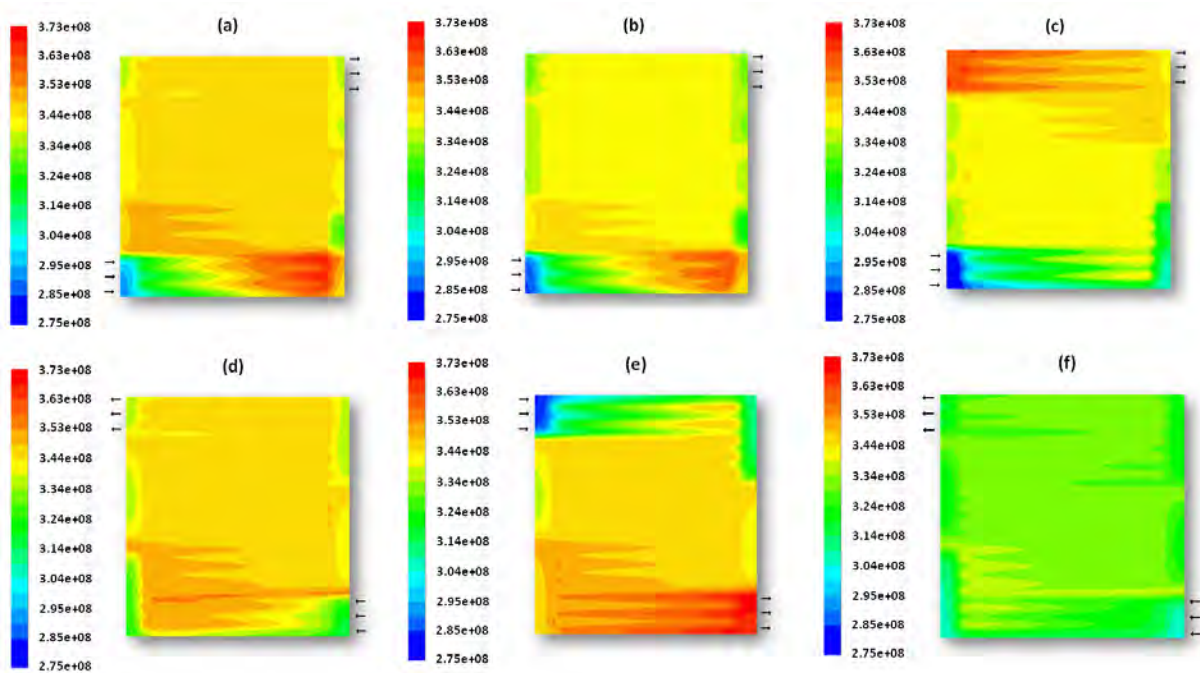


Figura 3.25. Contornos de distribución de transferencia de corriente (A/m^3) en el cátodo, a) comercial, b) flujos cruzados, c) flujos asimétricos, d) flujos iguales, e) flujos opuestos, f) flujos iguales con altura reducida, a 0.6 V.

Los resultados obtenidos en esta sección demostraron que la concentración de agua juega un papel importante en los procesos electroquímicos que ocurren dentro de la celda, la conductividad iónica de la membrana depende de ello y ésta se encuentra directamente relacionada con las distribuciones de corriente. Así también, se demostró que cuando los flujos de hidrógeno y oxígeno se alimentan en el mismo sentido se obtiene una distribución de corriente uniforme en el cátodo y aún más cuando la altura de los canales se reduce a la mitad. Esto se tomó como referencia para realizar el siguiente análisis.

3.3.3. Diseños de un solo canal

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la simulación para el estudio de los diseños de un canal y corresponden al diseño de serpentín, interdigitado, espiral cuadrado y espiral circular. A diferencia de la celda comercial, las condiciones de operación fueron de 1 atm de presión, 25°C y 100 % de humedad relativa.

3.3.3.1. Serpentín

En la Fig. 3.26 se presentan los resultados para el diseño de serpentín. En esta figura se puede observar que la presión de los gases (a) disminuye gradualmente desde la entrada hasta la salida del gas; esta distribución es común en los diseños de serpentín. La distribución de concentración de hidrógeno (b) es alta en casi toda el área activa de la celda y baja sólo en la entrada del gas. El agua (c) se absorbe principalmente en la entrada y las zonas donde el flujo cambia de dirección. La distribución de corriente (d) es regularmente uniforme en toda el área de la celda, de manera similar el sobrepotencial por activación (e) y el contenido de agua en la membrana (f). La presión en el cátodo (g) mostró una distribución equivalente a la del ánodo; sin embargo, la concentración de oxígeno predominó (h) en estos resultados. El agua (i) mostró un efecto opuesto a la concentración de oxígeno debido a la generación de agua en el cátodo y al arrastre de agua. La distribución de corriente en el cátodo (j) fue ligeramente uniforme en toda el área excepto en el 2do y 3er canal viéndose afectada por la concentración de agua y afectando a la conductividad iónica de la membrana (l). El sobrepotencial por activación (k) también se vio afectado por este parámetro. La concentración de agua en el cátodo predominó en estos resultados.

3.3.3.2. Interdigitado

El segundo análisis corresponde al diseño interdigitado y en la Fig. 3.27 se puede observar una diferencia considerable en el tipo de distribuciones debido a que los canales no están conectados entre sí. La presión de los gases (a) sólo es alta en los canales de entrada y baja en los canales de salida. La concentración de hidrógeno (b) es alta en casi toda la superficie y al igual que el serpentín baja sólo en la entrada. El agua (c) se absorbió de manera opuesta a la concentración de hidrógeno y fue ligeramente más alta que en el serpentín. La distribución de corriente (d), el sobrepotencial por activación (e) y el contenido de agua (f) presentaron un patrón de distribución similar a la distribución de agua, resaltando así la relación directa con este parámetro. La presión en el cátodo (g) mostró una distribución similar a la del ánodo predominando la concentración de oxígeno (h). El agua (i) mostró un efecto opuesto a la concentración de oxígeno y resalta el arrastre de agua a través del difusor. Su valor fue más alto que el del serpentín. La distribución de corriente (j) presentó una distribución uniforme y fue determinada por la concentración de oxígeno. Al igual que el serpentín el sobrepotencial (j) se vio afectado por la concentración de agua así como la conductividad iónica de la membrana (l).

3.3.3.3. Espiral Cuadrado

El tercer diseño evaluado fue el espiral con perfil cuadrado y en la Fig. 3.28 se presentan los resultados. Para este diseño la caída de presión (a) fue ligeramente menor que la del diseño en serpentín, adoptando un patrón de distribución en espiral, la presión sólo fue alta en la entrada y disminuyó gradualmente hasta la salida del gas. La concentración de hidrógeno (b) fue alta en casi toda la superficie catalítica y ligeramente baja en la entrada. La concentración de agua (c) en contraste con la de oxígeno fue baja en la mayor parte de la superficie. La distribución de corriente (d), el sobrepotencial por activación (e) y el contenido de agua (f) presentaron el mismo tipo de distribución que los diseños anteriores, uniformes en toda la superficie. La distribución de presión en el cátodo (g) fue similar a la del ánodo. La concentración de oxígeno (h) a diferencia de los otros diseños tuvo el valor más bajo en el centro de la celda y fue donde el agua (i) estuvo presente, esto se debe a la reducción de velocidad del flujo por la variación en la longitud de los canales y por lo tanto la acumulación de agua. La distribución de corriente (j) fue bastante uniforme y la que obtuvo valores más altos de los diseños debido al balance entre la concentración de

oxígeno y de agua en la superficie catalizadora. El sobrepotencial por activación (j) se vio afectado directamente por la concentración de agua al igual que los diseños anteriores y la conductividad iónica de la membrana (l) fue la más uniforme de todos los casos.

3.3.3.4. Espiral Hemisférico

El cuarto modelo evaluado fue el espiral con perfil hemisférico con una altura de canal de 0.4 mm. En la Fig. 3.29 se observa que la distribución de presión (a) fue similar al espiral cuadrado y a diferencia de los otros diseños la concentración de hidrógeno (b) no fue alta en el centro de la celda, sólo a la entrada y salida de los flujos, la concentración de agua (c) presentó una distribución similar a la del hidrógeno lo que difiere de los otros modelos. La distribución de corriente (d) fue similar al caso anterior pero con valores más bajos, el sobrepotencial por activación (e) presentó una distribución equivalente pero la distribución del contenido de agua en la membrana (f) fue diferente y la más alta en todos los casos. La distribución de presión en el cátodo (g) fue similar a la del ánodo y la concentración de oxígeno (h) a diferencia de los otros diseños tuvo el valor más bajo en el centro de la celda y fue donde el agua (i) estuvo presente, esto se debe a la reducción de velocidad del flujo por la longitud de los canales y por lo tanto la acumulación de agua. La distribución de corriente en el cátodo (j) no presentó una distribución tan uniforme como en los otros diseños y fue afectada principalmente la concentración de oxígeno. El sobrepotencial por activación (j) se vio afectado directamente por la concentración de agua al igual que los diseños anteriores. Para este diseño la distribución de conductividad iónica en la membrana (l) fue la más uniforme de todos los casos pero con los valores más bajos.

3.3 Modelo de una Monocelda

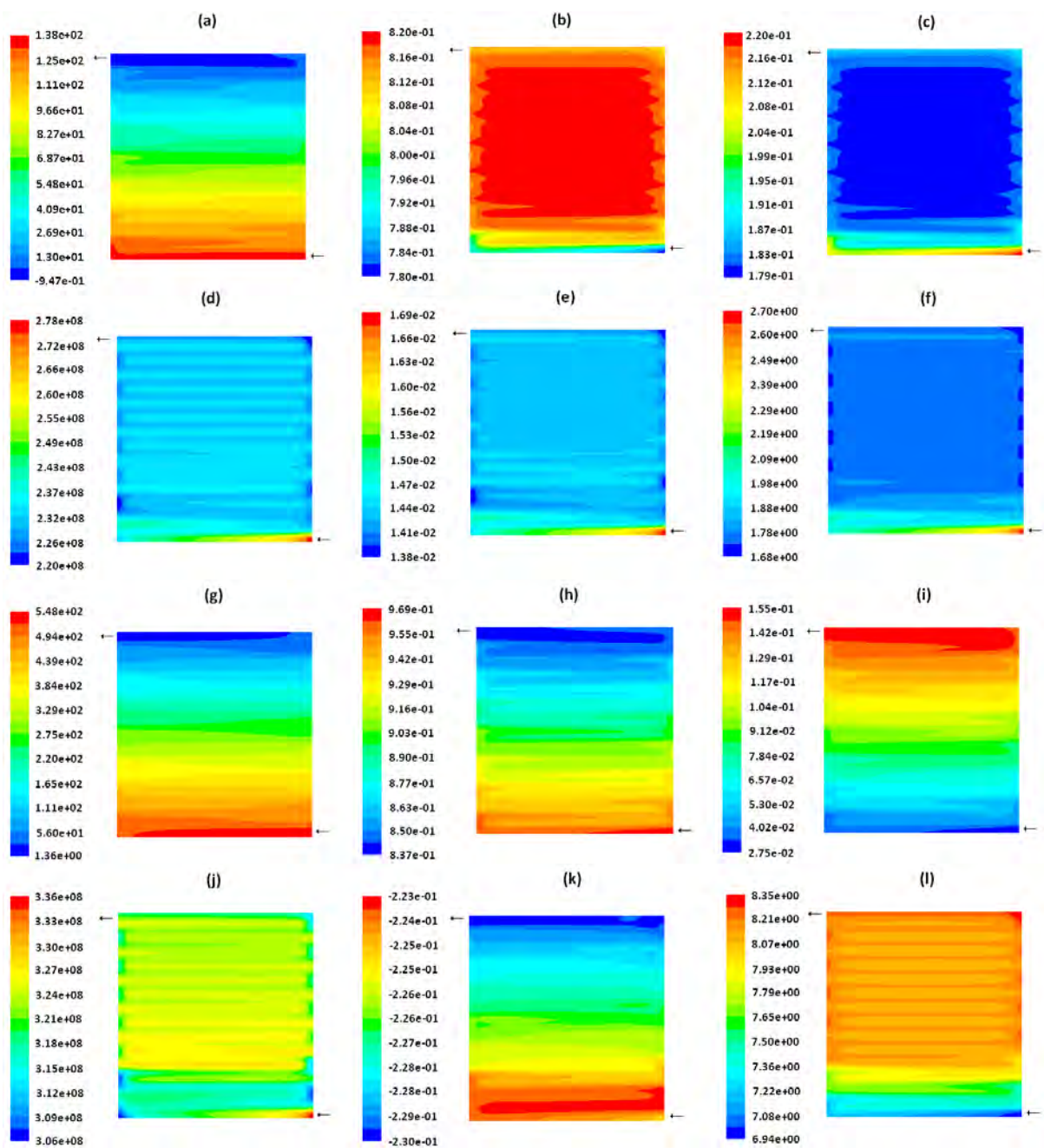


Figura 3.26. Contornos de distribución para el diseño de serpentin. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

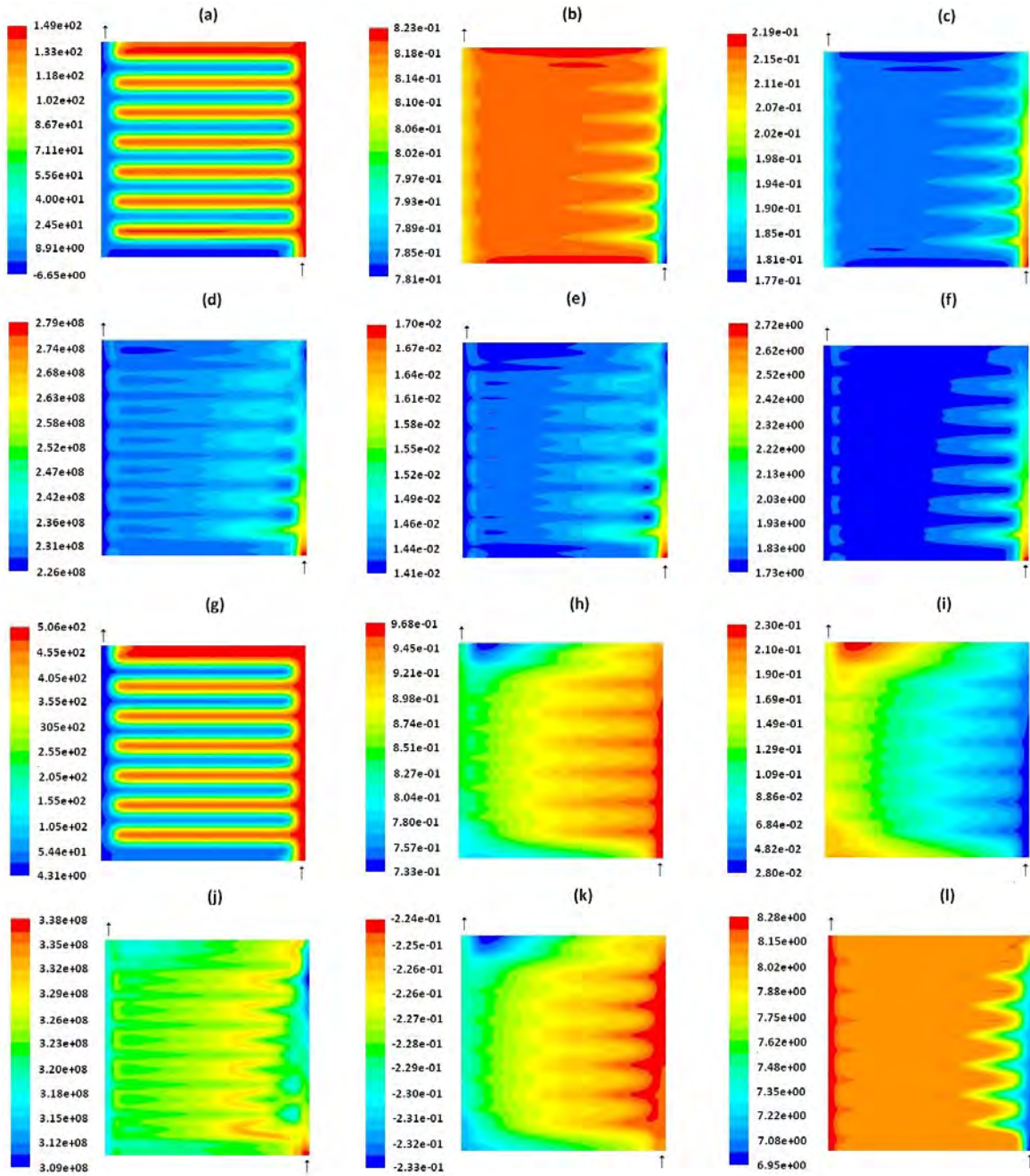


Figura 3.27. Contornos de distribución para el diseño interdigitado. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

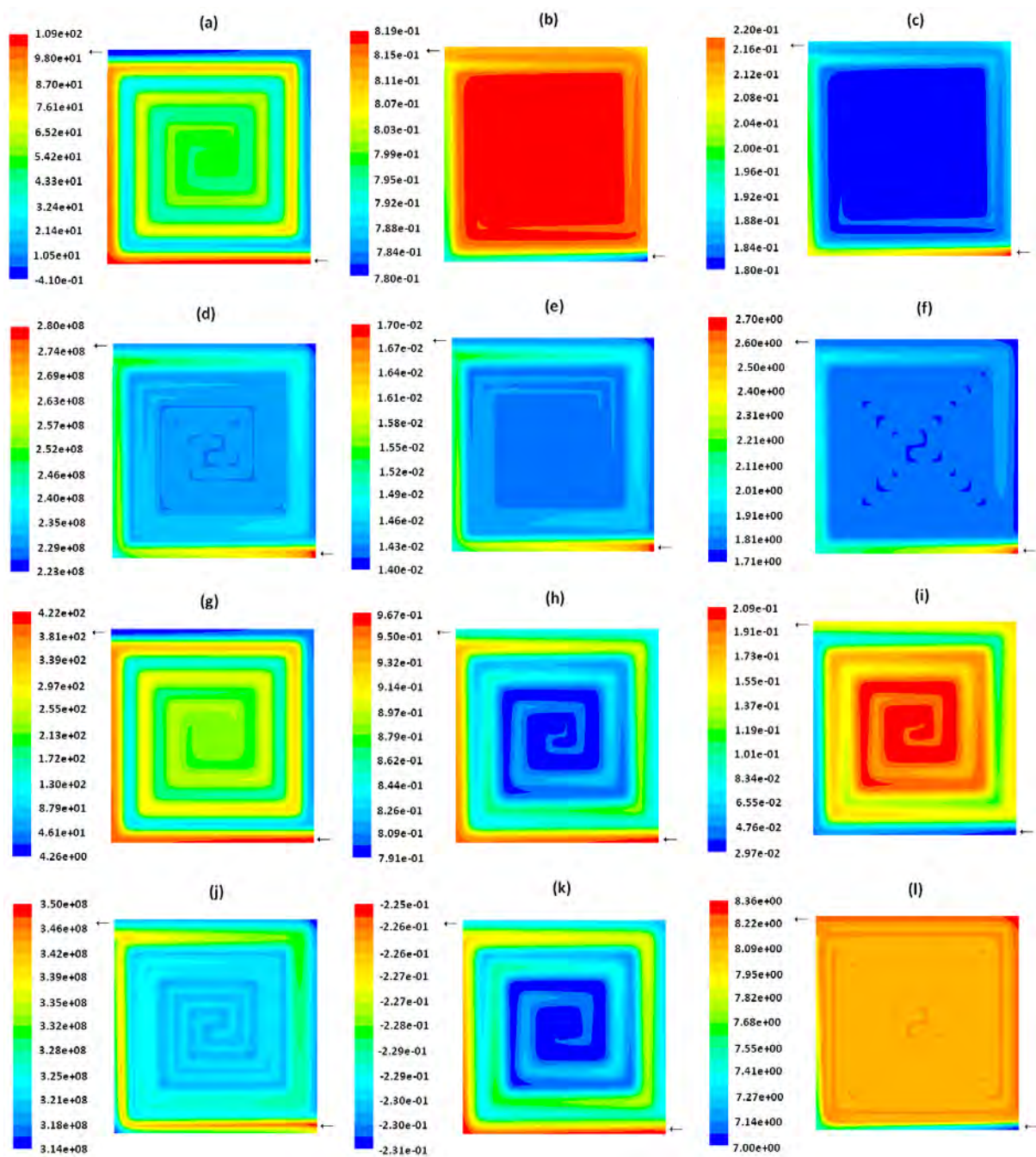


Figura 3.28. Contornos de distribución para el diseño en espiral cuadrado. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

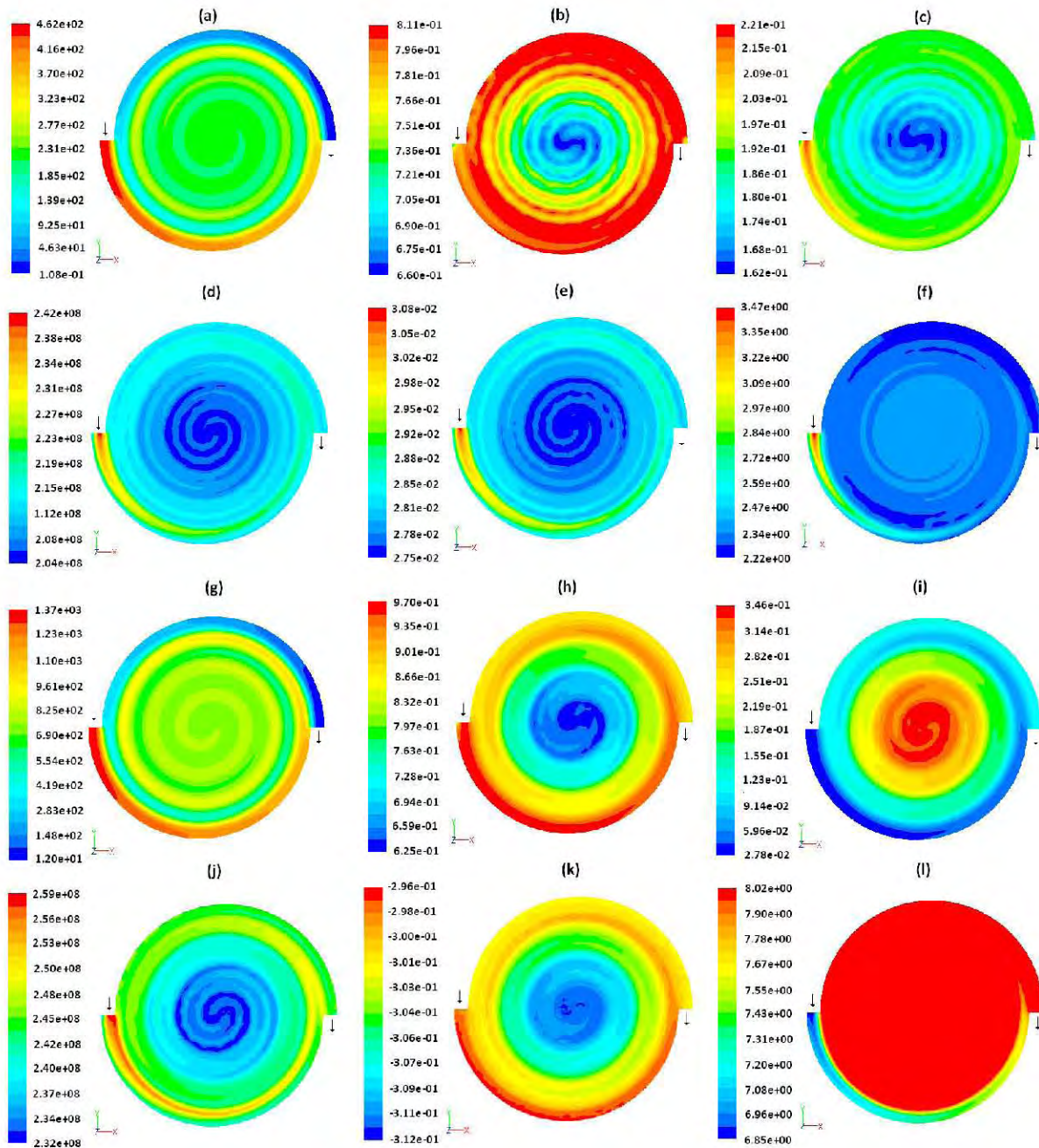


Figura 3.29. Contornos de distribución para el diseño en espiral hemisférico. Ánodo: a) presión estática (Pa), b) fracción masa de H_2 , c) fracción masa de H_2O , d) transferencia de corriente (A/m^3), e) sobrepotencial (V), f) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$). Cátodo: g) presión estática (Pa), h) fracción masa de O_2 , i) fracción masa de H_2O , j) transferencia de corriente (A/m^3), k) sobrepotencial (V) y l) conductividad protónica en la membrana ($1/ohm \cdot m$).

3.3.3.5. Comparación de los diseños de un canal

Una vez evaluados y analizados los diseños de un canal se realizó una comparación entre las distribuciones de corriente para conocer las ventajas y desventajas de cada uno de ellos. Las condiciones de operación fueron las mismas en los cuatro casos y la escala de contornos se ajustó entre $3.09 \times 10^8 - 3.54 \times 10^8 A/m^3$ tomando como referencia los valores máximos y mínimos de los resultados. En el caso del diseño de espiral hemisférico esto no fue posible debido a que presentó valores muy bajos de transferencia de corriente.

En la Fig. 3.30 se presentan los contornos de distribución de corriente para los cuatro diseños de un canal. El diseño en serpentín (a) obtuvo los valores más altos de corriente ($3.38 \times 10^8 A/m^3$) con una distribución regularmente uniforme en toda la superficie, excepto en los primeros canales de entrada. El diseño interdigitado también mostró una distribución homogénea en toda la superficie y el valor de corriente promedio fue de $3.25 \times 10^8 A/m^3$. El diseño en espiral cuadrado presentó un incremento en la densidad de corriente en las primeras 3 secciones del canal, a partir de ahí la distribución fue uniforme en la capa catalizadora y el valor promedio fue de $3.26 \times 10^8 A/m^3$. El diseño con canales en espiral y perfil hemisférico mostró variaciones en la distribución de corriente además de presentar el valor promedio más bajo de todos los casos, siendo de $2.45 \times 10^8 A/m^3$.

La diferencia entre estos valores de corriente y los contornos se atribuye a la variación de concentración de agua en el cátodo para cada diseño, el serpentín se caracteriza por remover eficientemente el agua en los canales de flujo [51, 54]. El diseño interdigitado también favorece la remoción de agua pero sólo en los difusores de gas; la pequeña cantidad de agua que se alimenta a la celda queda estancada en los canales de entrada. Los diseños en espiral mostraron una concentración de agua alta en el centro de la celda y para lo que en el diseño cuadrado favoreció para el diseño hemisférico causó pérdidas, esto se debe a la diferencia entre velocidades de flujo, las cuales son mucho más altas en el diseño hemisférico.

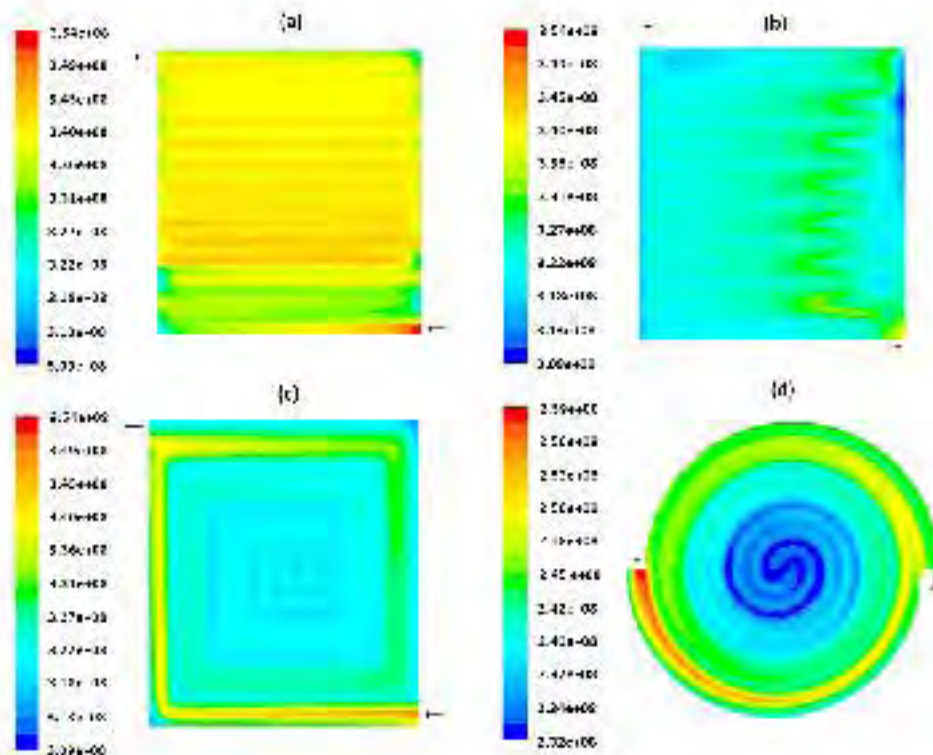


Figura 3.30. Distribuciones de transferencia de corriente (A/m^3) en la capa catalizadora (cátodo) para los diseños de un canal, a) serpentin, b) interdigitado, c) espiral cuadrado y d) espiral hemisférico.

A partir de este estudio se pudo reafirmar que la distribución de corriente en la celda está directamente relacionada con la conductividad iónica de la membrana y ésta a su vez depende de la concentración de agua, la cual varía considerablemente en cada diseño. La configuración de canales determina su distribución y bajo estas condiciones de operación el serpentin mostró el mejor desempeño.

3.3.4. Diseños Tubulares

Partiendo de los resultados de la simulación de los diseños planos y con la finalidad de disminuir las caídas de presión que presentan estos diseños se proponen las celdas tubulares. Los resultados para el diseño tubular con canales en paralelo se presentan en la Fig. 3.31 y en esta figura se puede observar que las caídas de presión (a) son mínimas en los canales del cátodo y de la misma manera en la capa catalizadora (b). La distribución de densidad de corriente (c) presenta un patrón similar, es alta en la entrada y baja en la salida.

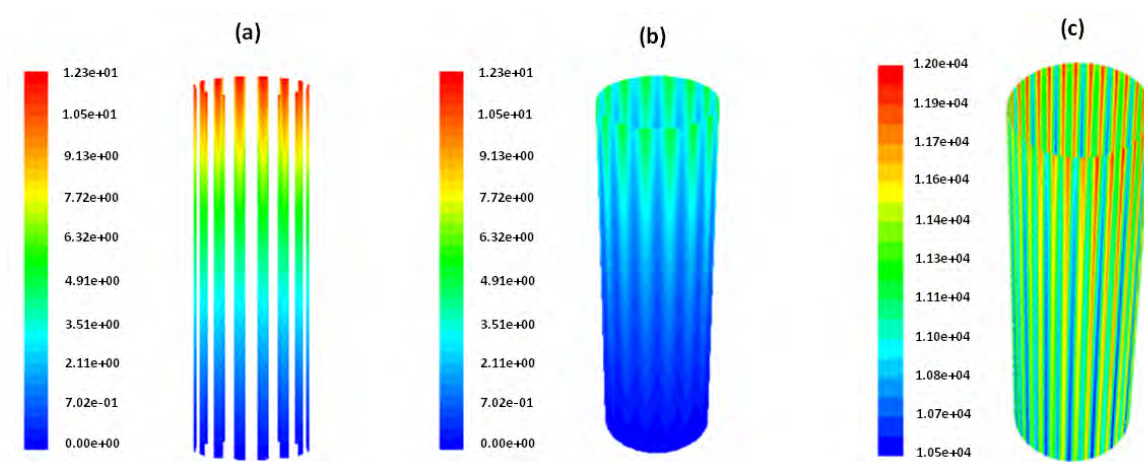


Figura 3.31. Contornos de presión (Pa) en los canales (a) y capa catalizadora (b) del diseño tubular, c) contornos de densidad de corriente (A/m^2).

Los resultados para el diseño tubular espiral-interdigitado se muestran en la Fig. 3.32 y sólo corresponden a las distribuciones de presión debido a que durante la simulación el modelo presentó inestabilidades. La solución de las ecuaciones de especies y densidad de corriente no llegaron a la convergencia. La malla tetraedral usada en los difusores de gas no fue apta para este diseño y debido al tipo de geometría no fue posible utilizar una hexaedral.

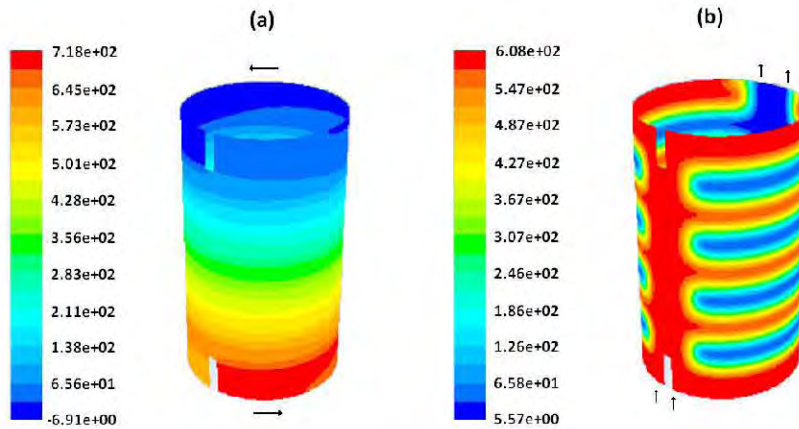


Figura 3.32. Distribuciones de presión (Pa) en la interfaz (GDL/CL) para el diseño tubular, a) ánodo espiral y b) cátodo interdigitado.

Los diseños tubulares ofrecen algunas ventajas sobre los diseños convencionales, principalmente en las caídas de presión; sin embargo, para demostrar esto con simulación se requieren mayores capacidades de software y de procesamiento en paralelo. Cuando se combinan geometrías en espiral con difusores de gas, capas catalizadoras y membranas cilíndricas con espesores de micras se presentan muchos problemas para la elaboración de la malla.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

4.1. Diseño y Construcción de una Celda de Combustible

En este capítulo se presentan los aspectos relacionados con el diseño, construcción y caracterización de las celdas de combustible. En la primera parte se da una descripción de los componentes de la celda y como se fueron integrando para la construcción de las monoceldas. Posteriormente se presentan las técnicas de caracterización y algunos aspectos importantes que se determinaron durante su evaluación.

4.1.1. Platos de Grafito

Los platos bipolares (Fig. 4.1) son los componentes con mayor peso en la celda de combustible, constituyen el 80 % del peso total de la celda y el 45 % de su costo [52, 60]. Los platos están diseñados para cumplir varias funciones, como: distribuir los gases uniformemente en las áreas activas, remover el calor y el agua de la celda, separar los ensambles y transportar la corriente hacia las placas finales. Sin embargo, para que un material pueda usarse como plato bipolar, este debe cumplir con ciertas características, como: a) ser de bajo costo, b) hecho de materiales ligeros y c) fácil de manufacturar.

Desarrollo Experimental

Las propiedades que debe tener un plato para ser usado en una celda de combustible tipo PEM son las siguientes:

- Conductividad eléctrica: resistencia $< 0.01 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$.
- Conductividad térmica: tan alta como sea posible.
- Permeabilidad al hidrógeno: $< 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$.
- Resistencia a la corrosión: $< 0.016 \text{ mA}/\text{cm}^2$.
- Resistencia a la compresión: $> 22 \text{ lb}/\text{in}^2$.
- Densidad: $< 5 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Para el caso de las celdas experimentales construidas en este trabajo se utilizaron placas de grafito de la empresa *Brunssen* y sus características cumplieron satisfactoriamente con los requisitos de un plato para la celda de combustible.

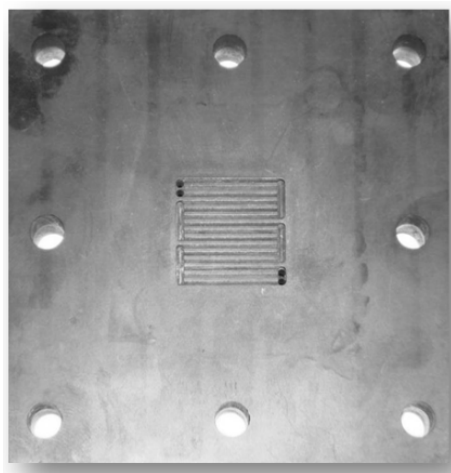


Figura 4.1. Plato de grafito de la celda comercial con canales en serpentín.

4.1.2. Diseño de los platos

Después de seleccionar el material para los platos se diseñó la celda y el campo de flujo. Con la finalidad de mejorar el diseño actual de la celda comercial con platos de $10 \times 10 \times 1.8 \text{ cm}$ y un peso total de celda de 1.4 kg , se realizaron modificaciones en los nuevos diseños. Los platos se redujeron a un tamaño de $5 \times 5 \times 1 \text{ cm}$, se conservó la misma área activa de 5 cm^2 y el peso de la celda disminuyó a 200 gr (Fig. 4.2).

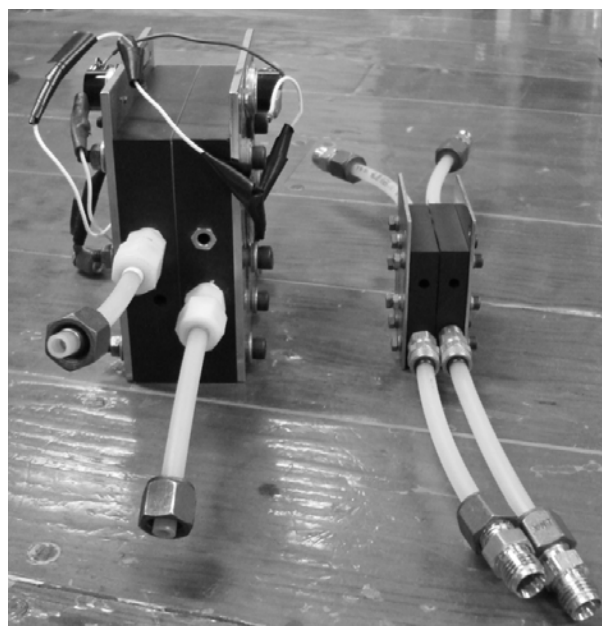


Figura 4.2. Comparación de la celda comercial (izquierda) y la celda experimental (derecha).

4.1.2.1. Campos de Flujo

La geometría de los canales es uno de los parámetros que tiene mayor impacto en el transporte de masa dentro de la celda debido a que cada diseño provoca diferentes variaciones en la velocidad de flujo y en las caídas de presión. Estos cambios alteran el desempeño de la celda y para mejorarlo se han propuesto diferentes configuraciones de canales [51]; sin embargo, la mayoría de estas se pueden clasificar en tres grupos principales: a) serpentín, b) canales rectos y c) interdigitado, los cuales fueron evaluados en este trabajo junto con los diseños en espiral (Fig. 4.3).

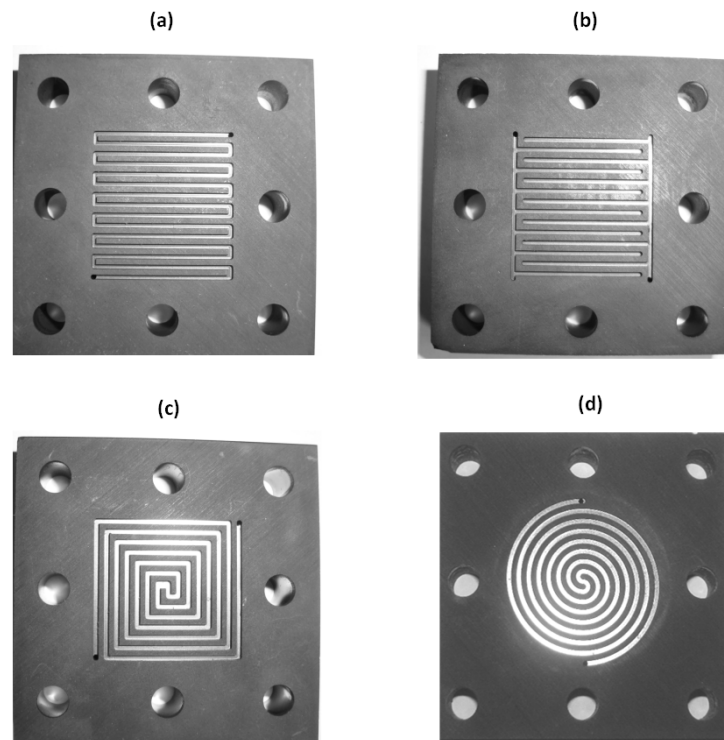


Figura 4.3. Configuraciones de canales a) serpentin, b) interdigitado, c) espiral cuadrado y d) espiral hemisférico.

Las características y dimensiones para cada celda se conservaron en los cuatro diseños (Fig. 4.4 - Fig. 4.5). La profundidad de los canales fue de 0.8 mm excepto para la del diseño en espiral que fue de 0.4 mm .

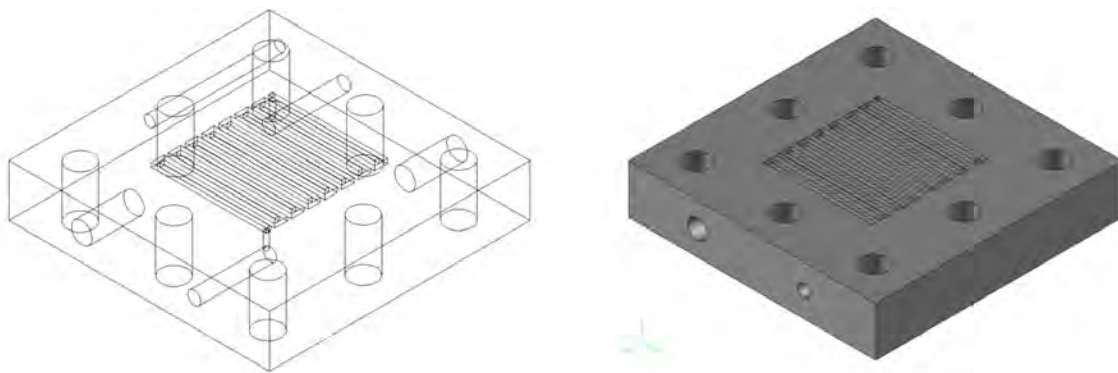


Figura 4.4. Vista isométrica del plato con canales en serpentin.

4.1 Diseño y Construcción de una Celda de Combustible

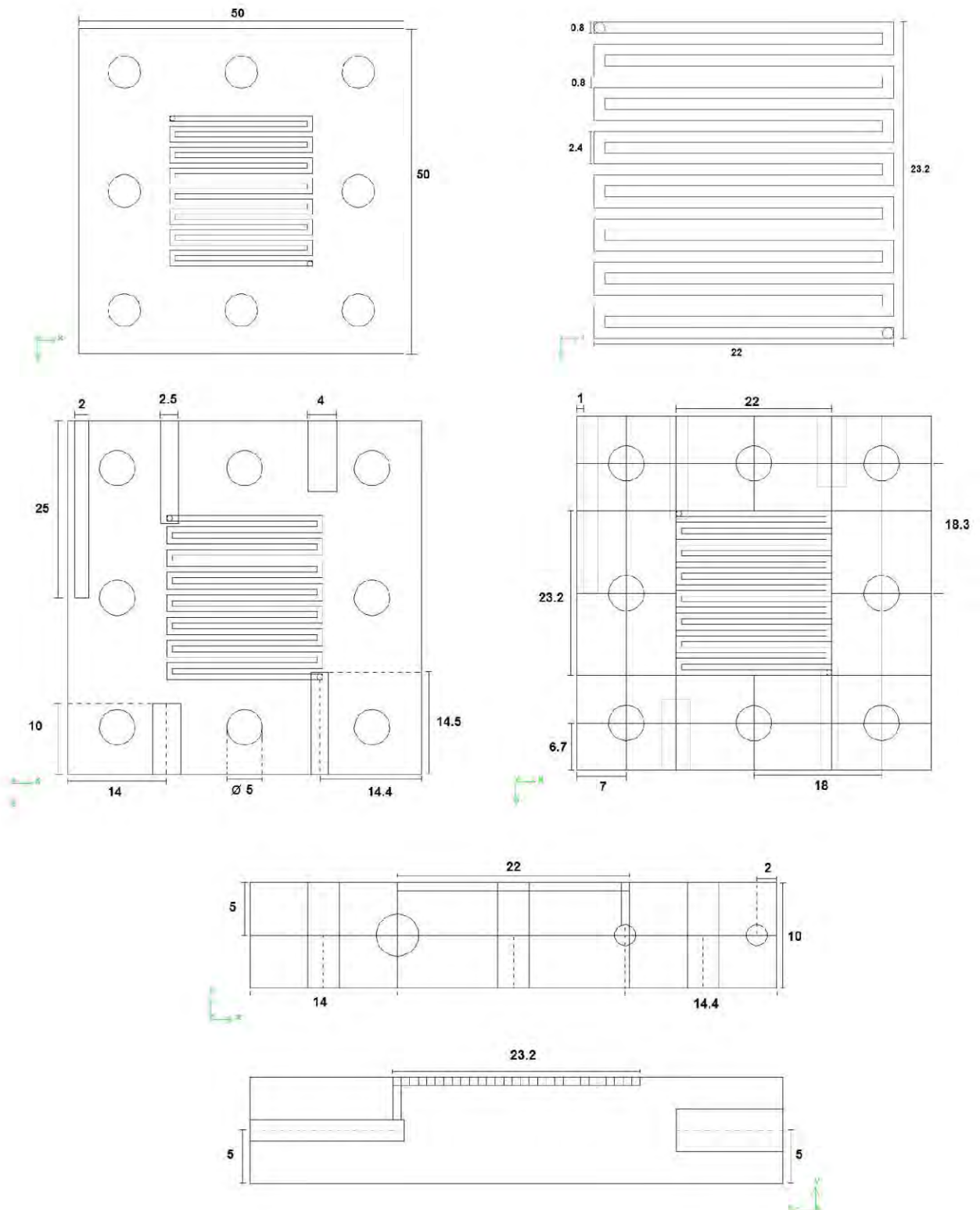


Figura 4.5. Dimensiones (mm) del plato de la celda experimental con canales en serpentín.

4.1.3. Membrana

El material estándar utilizado como electrolito en las celdas de combustible PEM es un co-polímero de poli-tetrafluoroetileno (PTFE) y ácido perfluorosulfónico (PSA). Sus propiedades lo hacen estable tanto en ambientes reductivos como oxidativos y presenta altas conductividades protónicas (0.2 S/cm) a las temperaturas de operación de la celda [61]. El principio básico del funcionamiento de la membrana que forman parte de la estructura del electrolito. Los iones H^+ emergen de un lado de la membrana y migran hacia el otro; sin embargo, para que esto ocurra la membrana debe estar hidratada, lo cual se limita por la temperatura de operación de la celda (100 °C).

4.1.3.1. Activación de la Membrana

Antes de fabricar el ensamble membrana-electrodos se debe realizar la activación de la membrana y esto consiste en un procedimiento físico-químico que permite activar sus propiedades iónicas. Las membranas utilizadas en los ensambles fueron de Nafion 117 y el procedimiento para su activación fue el siguiente:

1. Se recortaron las membranas del tamaño de la celda ($5 \times 5 \text{ cm}$) y se hirvieron en una solución de peróxido de hidrógeno al 3% durante 30 min.
2. Se sumergieron inmediatamente en un baño en agua desionizada a la temperatura de ebullición durante 30 min.
3. Se colocaron en un baño 0.5M de ácido sulfúrico a la temperatura de ebullición de la solución durante 30 min.
4. Se colocaron en dos baños de agua desionizada a temperatura de ebullición de 30 a 45 min.

4.1 Diseño y Construcción de una Celda de Combustible

En este procedimiento el peróxido de hidrógeno se usa para oxidar cualquier residuo orgánico retenido por el proceso de fabricación, en este paso la apariencia de la membrana cambia de un color ligeramente café a incolora. El primer baño de agua sirve para remover cualquier remanente de peróxido de hidrógeno. El baño de ácido sulfúrico se utiliza para garantizar que los grupos sulfonatados queden completamente activados (protonados), cualquier residuo metálico se remueve en este paso. Los dos últimos baños se utilizan para lavar los excesos de ácido sulfúrico [62]. Para conservar las membranas se pueden mantener sumergidas en agua desionizada hasta que sean utilizadas para hacer el ensamble.

4.1.4. Catalizador

El catalizador utilizado para fabricar los ensambles membrana/electrodos (Fig. 4.6) fue un catalizador comercial adquirido con la empresa Electrochem (Pt/Vulcan 20 %, 0.5 mg Pt). La tinta catalítica se preparó a partir de este material mezclando 25 mg de catalizador con 0.5 ml de alcohol isopropílico y 125 μ l de Nafion líquido (para cubrir un área de 5 cm^2). La mezcla fue homogeneizada en ultrasonido durante 15 min y posteriormente fue aplicada sobre la membrana con la técnica de spraying. Se utilizó un aerógrafo comercial y nitrógeno como gas de trabajo.

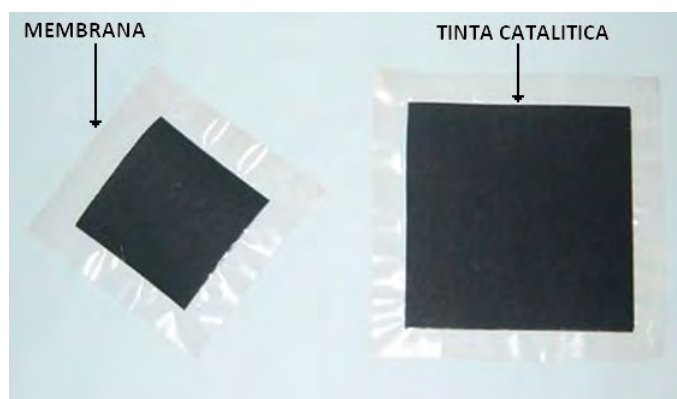


Figura 4.6. Ensamble membrana/electrodos preparado con la técnica de spraying.

4.1.5. Difusores de gas

Los difusores de gas (Fig. 4.7) son los componentes que ayudan a distribuir los gases reactantes sobre las capas catalizadoras; estos proporcionan el contacto eléctrico entre el catalizador y los platos bipolares, están hechos de papel carbón Toray y tela de carbón. Estos materiales cuentan con las propiedades necesarias de permeabilidad, porosidad, conductividad térmica-eléctrica y resistencia mecánica para su uso en las celdas de combustible tipo PEM. Actualmente se encuentran en el mercado difusores de gas con la incorporación de una capa microporosa, lo que favorece la distribución de los gases.

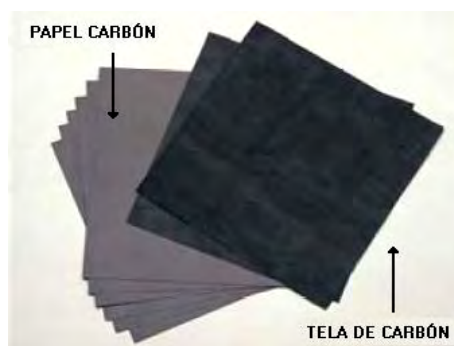


Figura 4.7. *Difusores de gas usados en la celda de combustible.*

Los difusores de gas son los componentes que presentan mayores efectos en los procesos de transporte de masa dentro de la celda. En el cátodo, el agua se acumula debido a la reducción electroquímica de oxígeno y a la permeabilidad electro-osmótica de la membrana. Si el nivel de agua es bajo en la celda la resistencia óhmica se incrementa pero si hay demasiada agua líquida los difusores de gas se bloquean y la capacidad de difusión de las moléculas de oxígeno hacia los sitios de reacción disminuye. En general, se puede decir que existen tres fenómenos diferentes que limitan el transporte de masa en los difusores de gas: a) La difusión del gas a través del medio poroso, b) la condensación capilar del agua y c) el transporte de agua líquida [63] - [65].

4.1 Diseño y Construcción de una Celda de Combustible

Tanto la tela de carbón como el papel Toray causan efectos diferentes en los procesos de difusión y condensación dentro de la celda, la diferencia radica en su estructura. En la Fig. 4.8 se puede observar que los dos materiales se componen de pequeñas fibras de aproximadamente $7-10\ \mu\text{m}$ de diámetro (Fig. 4.9) pero el arreglo en su estructura es diferente. Esto provoca cambios en la porosidad y permeabilidad causando efectos diferentes en el desempeño de la celda.

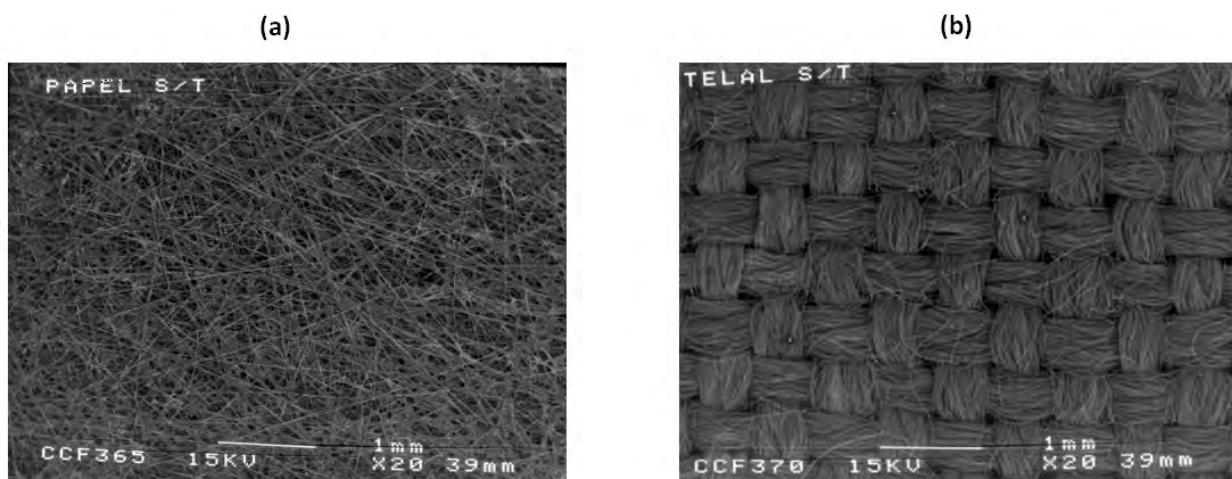


Figura 4.8. Micrografías de los Difusores de Gas 20 \times . a) Papel Carbón y b) Tela de Carbón.

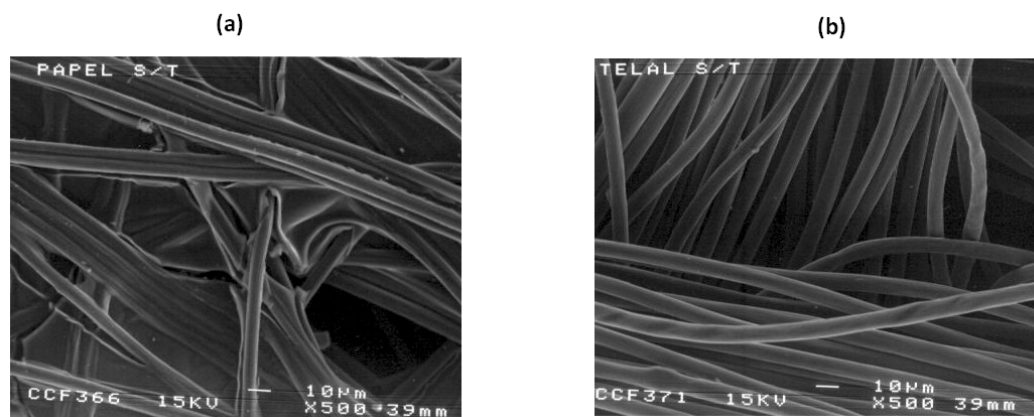


Figura 4.9. Micrografías de los Difusores de Gas 500 \times . a) Papel Carbón y b) Tela de Carbón.

4.1.6. Ensamble Membrana-Electrodos

Para fabricar los ensambles membrana/electrodos se utilizó una prensa hidráulica de 30 *Ton* de la empresa Carver y el procedimiento que se siguió fue el siguiente:

1. Se coloca la membrana previamente activada entre dos placas de acrílico con un área limitada a 5 cm^2 .
2. Se aplica el catalizador con un aerógrafo en ambos lados de la membrana (bajo una campana de extracción).
3. Se colocan los difusores de gas encima de las capas catalizadoras y sobre ellos dos placas de aluminio de 5 cm^2 .
4. Se coloca el ensamble en la prensa previamente calentada a 94 °C.
5. Se presan durante 20 min con una presión de 100 kg/cm^2 y se eleva la temperatura gradualmente durante 10 min hasta llegar a los 130 °C.
6. Se incrementa la presión a 140 kg/cm^2 y se mantiene durante 2 min a 130 °C.
7. Se retira el ensamble y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Este procedimiento propuesto fue el que resultó más adecuado para elaborar los ensambles y los difusores de gas se adhieren correctamente a las capas catalizadoras debido a que se trabaja a la temperatura de transición vítrea de la membrana [66].

4.1.7. Ensamble de la celda

Antes de llevar a cabo la caracterización de una celda de combustible es importante tener en cuenta varios aspectos relacionados con su ensamble. Un armado correcto de la celda permitirá llevar a cabo un buen acondicionamiento de la membrana y por lo tanto tener un buen desempeño en la celda.

4.1 Diseño y Construcción de una Celda de Combustible

Los sellos de silicón o empaques tienen una función muy importante en el armado de la celda puesto que aíslan eléctricamente a los platos monoplares y evitan la fuga de los gases. Su espesor es muy importante y debe ser ligeramente mayor a la de los difusores de gas, entre 200 y 400 μm . Los cortes deben ser muy precisos para no afectar al contacto eléctrico entre el plato y el difusor de gas. Es común que al caracterizar celdas presenten una alta resistencia eléctrica o incluso no entreguen corriente. Así mismo, es importante manejar un torque adecuado en los tornillos cuando la celda es armada; para la celda comercial se recomienda un torque de 25 *lb – in*. El número de tornillos usados en la monocelda es otro factor importante debido a que afecta la distribución de presión sobre todo el ensamble.

Otros aspectos que se deben tener en cuenta antes de evaluar una celda de combustible es la prueba de impedancia (resistencia de contacto eléctrico) y la prueba de fuga de gases; con estas pruebas se determina si la celda fue ensamblada correctamente y si las conexiones están ajustadas de manera adecuada.

Si la celda pasa esta etapa se puede hacer una prueba para evaluar el desempeño del ensamble. Se alimentan los gases a la celda, se mide el voltaje a circuito abierto (0.9–1.1V) y se verifica si entrega corriente. Posteriormente sigue el procedimiento de hidratación de la membrana o acondicionamiento de la celda.

4.1.7.1. Acondicionamiento de la celda

Una vez completadas las pruebas se comienza con el acondicionamiento de la celda; esto consiste en hidratar la membrana para que absorba la mayor cantidad de agua posible y disminuya su resistencia iónica. Este último punto es de vital importancia debido a que la membrana queda deshidratada cuando se fabrica el ensamble. Existen diferentes formas de hidratar la membrana: la primera consiste en alimentar los gases a la celda y mantenerlos dentro de ella durante 30 min a una presión de 20-30 psi y con un potencial fijo de 0.5V, de esta manera la celda genera su propia agua y la membrana queda hidratada.

Desarrollo Experimental

El segundo método consiste en sumergir la membrana en una solución 0.5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante 30 min a una temperatura de 50°C. Esto permite que la membrana aumente significativamente su conductividad iónica; sin embargo, si los difusores de gas no están prensados adecuadamente se pueden desprender de las capas catalizadoras.

Otro método reportado en la literatura [67] consiste en suministrar los gases humidificados a la celda durante 2 horas, con la temperatura de la celda a 30 °C y la temperatura de los saturadores a 60 °C. Una vez realizado el acondicionamiento se puede llevar a cabo cualquier prueba experimental. Los tres métodos fueron probados para determinar su efectividad. La caracterización de las celdas de combustible se llevó a cabo en la estación de pruebas de celdas de combustible (Fig. 4.10- 4.11) de la empresa Electrochem.

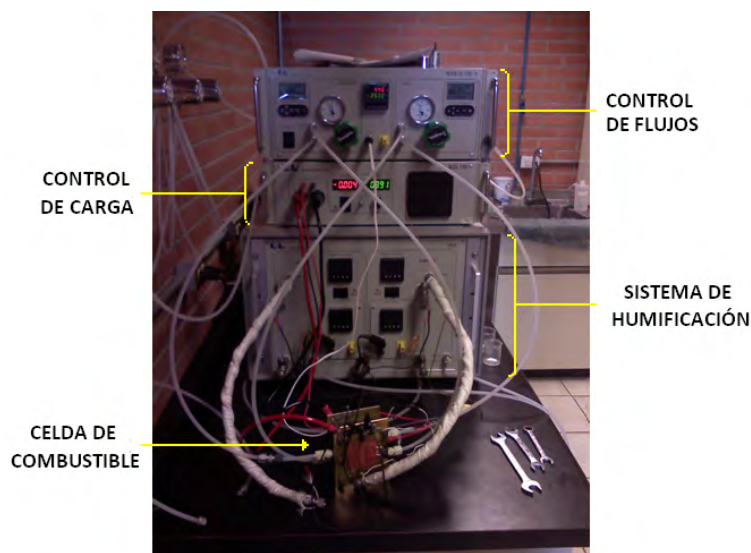


Figura 4.10. Estación de pruebas para la celda de combustible.

4.1 Diseño y Construcción de una Celda de Combustible



Figura 4.11. Componentes principales de la estación de pruebas.

En este capítulo se presentaron los aspectos relacionados con el diseño y construcción de la celda de combustible. Se dio una descripción de los componentes de la celda y se detallaron los métodos de activación de la membrana, preparación de los catalizadores, fabricación y el acondicionamiento de la celda. Después de conocer las condiciones adecuadas de operación se llevó a cabo la caracterización de las celdas de combustible con diferentes campos de flujo.

Capítulo 5

Resultados Experimentales

5.1. Caracterización de las Celdas de Combustible

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las celdas de combustible. En la primera parte se describen los tres métodos para el acondicionamiento de la celda y en la segunda se presentan los resultados experimentales de las celdas de serpentín, interdigitado, espiral cuadrado y espiral hemisférico mediante curvas de polarización. Por último se presenta la validación de los resultados numéricos con los experimentales.

5.1.1. Acondicionamiento de la celda comercial

El desempeño de una celda de combustible tipo PEM se ve afectado en gran parte por el grado de hidratación de la membrana y la temperatura de operación. Antes de realizar cualquier prueba en la celda es imprescindible hacer un acondicionamiento. Como se describió en el capítulo 4 existen tres métodos para acondicionar la celda (flujos cerrados, baño de ácido sulfúrico y flujos humidificados). Para determinar su efectividad se compararon los tres métodos utilizando la celda comercial y un ensamble comercial.

Resultados Experimentales

5.1.1.1. Flujos cerrados

En la Fig. 5.1 se muestran las curvas de polarización obtenidas durante la evaluación del desempeño de la celda: en el primer caso la celda se evaluó sin acondicionamiento y los flujos se alimentaron a 80 y 100 cm^3/min para el ánodo y cátodo respectivamente; el segundo caso fue con el método de acondicionamiento de flujos cerrados y los gases se mantuvieron en la celda durante 15 min a una presión de 25 psi y un potencial de 0.5V, esto permitió que el agua generada en el cátodo hidrate parcialmente la membrana; posteriormente se alimentaron los gases a 80 y 100 cm^3/min . Las condiciones de operación en ambos casos fueron de 25 °C, gases secos y presión atmosférica. Las curvas se obtuvieron a intervalos de 15 min, $t_1=0$, $t_2=15$ y $t_3=30$.

Para el caso sin acondicionamiento (a) se puede observar que las curvas de polarización cayeron significativamente después de cada prueba; esto se debe a que la membrana se deshidrata gradualmente con cada curva de descarga, principalmente por los flujos y si esto se realiza consecutivamente la membrana pierde sus propiedades y puede llegar a dañarse. En el segundo caso (b) las curvas de polarización cayeron de la misma manera pero la variación no fue tan grande como en el caso anterior; esto se debe a que la membrana quedó parcialmente hidratada.

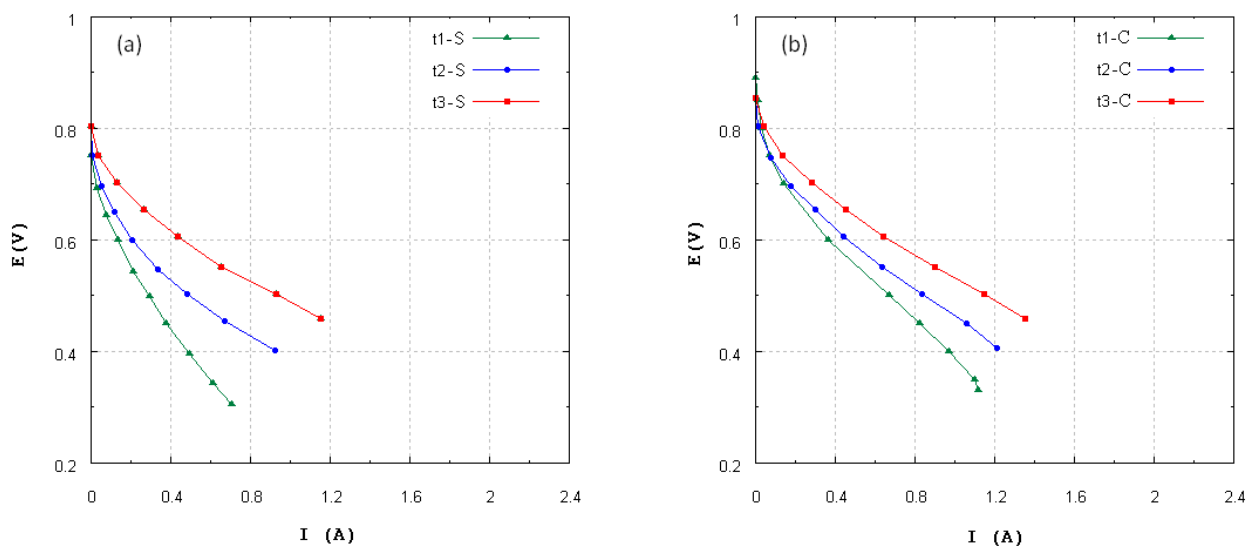


Figura 5.1. Curvas de polarización de la celda comercial, (a) sin acondicionamiento y (b) con acondicionamiento de flujos cerrados.

5.1.1.2. Baño de ácido sulfúrico

El segundo método de acondicionamiento utilizado por el grupo consiste en hidratar el ensamble membrana/electrodos en una solución 0.5 M de H_2SO_4 a una temperatura de 50 °C durante 30 min. En la Fig. 5.2 se presenta una comparación entre el método de acondicionamiento de flujos cerrados y el método con baño ácido. En las curvas de polarización se puede observar que el segundo método (b) mejoró la respuesta de la celda, esto debido a que los grupos sulfónicos en la membrana volvieron a reactivarse. Las condiciones de operación fueron las mismas en ambos casos (1 atm, 25 °C).

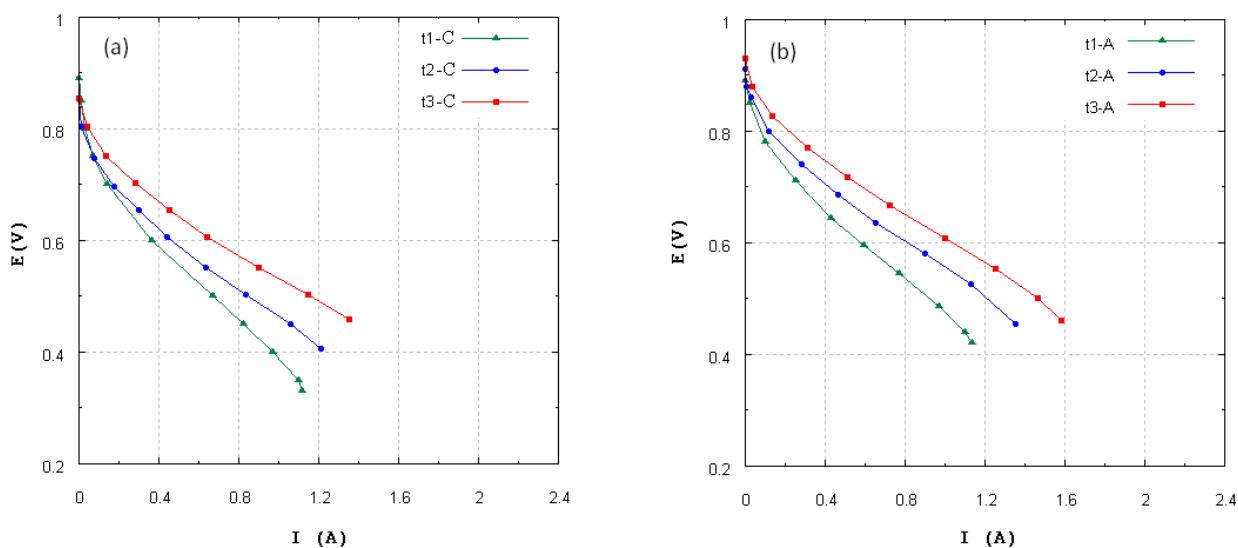


Figura 5.2. Curvas de polarización de la celda comercial, (a) con acondicionamiento de flujos cerrados y (b) con acondicionamiento de baño ácido.

Cabe mencionar que durante la hidratación del ensamble en el baño de ácido sulfúrico los difusores de gas se dañaron y en algunos casos se cayeron del ensamble.

5.1.1.3. Flujos Humidificados

El tercer método de acondicionamiento consistió en suministrar gases humidificados y elevar la temperatura de la celda. Para realizar ésta prueba se alimentaron los gases a 80 y 100 cm^3/min , con humedad relativa del 50 %, temperatura de los flujos a 30 °C y temperatura de la celda a 50 °C. Durante las pruebas se pudo observar que el desempeño de la celda mejoraba significativamente (Fig. 5.3) y la caída óhmica era mínima después

Resultados Experimentales

de cada curva de descarga; sin embargo, se pudo observar que después de 15 minutos su desempeño disminuía y se mantenía constante, este fenómeno fue debido a la inundación del cátodo. Posteriormente se purgó la celda utilizando nitrógeno en ambos lados del ensamble mejorando la respuesta de la celda.

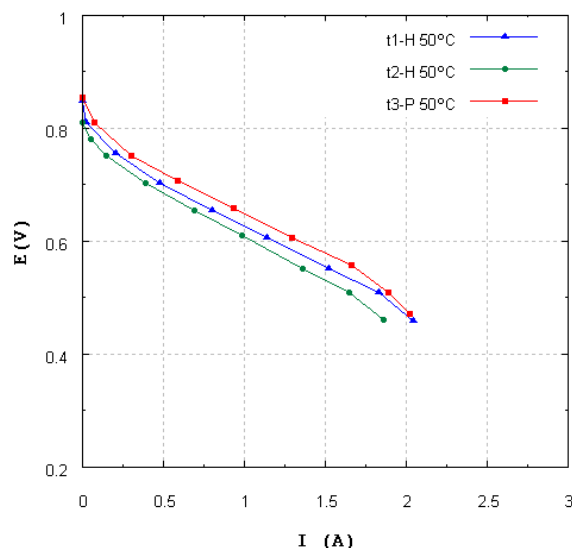


Figura 5.3. Curvas de polarización obtenidas con el método de acondicionamiento de flujos humidificados.

5.1.1.4. Comparación de los métodos de acondicionamiento

Después de evaluar los tres métodos de acondicionamiento de la celda se realizó una comparación entre ellos bajo las mismas condiciones de operación. La temperatura de la celda se elevó a 50 °C y los flujos se mantuvieron a 80 y 100 cm^3/min . Los resultados se muestran en la Fig. 5.4 y se puede observar que el desempeño de la celda fue favorecido por el método del baño en ácido sulfúrico (t1-A), seguido del método con flujos humidificados (t1-H) y por último el de flujos cerrados (t1-C). Así mismo, se observa el gran efecto que tiene la temperatura en los tres casos.

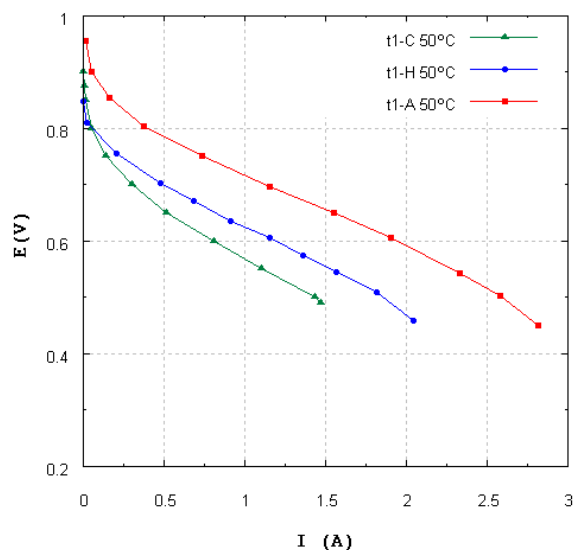


Figura 5.4. Curvas de polarización obtenidas para los tres métodos de acondicionamiento de la celda.

5.1.2. Caracterización de las celdas experimentales

Una vez que se determinaron los factores que más afectan al desempeño de la celda de combustible se llevó a cabo la caracterización de las celdas experimentales. Los ensambles utilizados en estas celdas fueron los que se desarrollaron en el laboratorio. Para asegurar que las condiciones de trabajo fueran las mismas durante su evaluación se utilizó el mismo ensamble para el diseño de serpentín, interdigitado y espiral. El método de acondicionamiento que se utilizó fue el de flujos humidificados debido a los problemas que se presentaron con los difusores de gas con el baño de ácido sulfúrico. A continuación se presentan los resultados de la caracterización de las celdas experimentales, las condiciones de operación fueron de 1 atm, 25 °C y 15% HR.

5.1.2.1. Serpentín

La respuesta de la celda antes y después del acondicionamiento se presenta en la Fig. 5.5. En las curvas de polarización se puede observar que para la primera evaluación del ensamble (a) "alimentado con gases secos" el desempeño de la celda se vio totalmente afectado; esto debido a que el ensamble quedó totalmente deshidratado por la temperatura de la prensa (130 °C) después de ser fabricado. Cuando los gases se alimentaron con

Resultados Experimentales

humidificación (b) la respuesta fue favorable; sin embargo, durante la caracterización y el cambio de ensambles se observó que en el lado del ánodo no había presencia de agua, a pesar de que el hidrógeno estaba humidificado; esto llevó a la idea de que la celda pudiera no estar suficientemente hidratada (en este electrodo) y el procedimiento que se siguió fue intercambiar los flujos para hidratar el lado del ánodo. La respuesta se observa en la tercera curva de polarización (c) con una corriente máxima de 1.1 A.

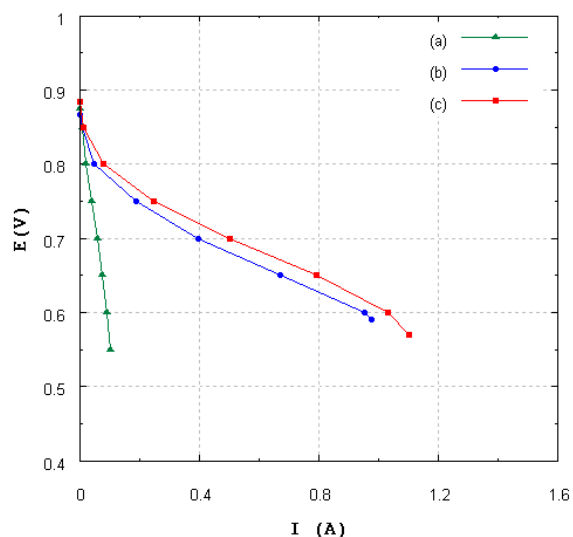


Figura 5.5. Curvas de polarización para la celda experimental con diseño en serpentin.

De la misma manera que en la simulación se observa el efecto de la concentración de agua en las curvas de polarización. La conductividad iónica de la membrana y la corriente dependen de ello. Si la concentración de agua en los flujos es baja el grado de hidratación de la membrana también lo será, esto provocará que no haya suficiente intercambio iónico para generar la diferencia de potencial en la celda y habrá muy poca corriente.

5.1.2.2. Espiral Cuadrado

El segundo diseño evaluado fue el espiral cuadrado y el ensamble que se utilizó fue el mismo de la celda con canales en serpentin; los resultados se presentan en la Fig. 5.6. El primer caso (a) corresponde a la caracterización bajo condiciones normales de operación y el segundo caso (b) cuando los gases fueron intercambiados.

5.1 Caracterización de las Celdas de Combustible

En las curvas de polarización se puede observar que el desempeño de la celda se incrementó considerablemente cuando los gases fueron intercambiados, alcanzando una corriente máxima de 1.27 A y superando al diseño con canales en serpentín.

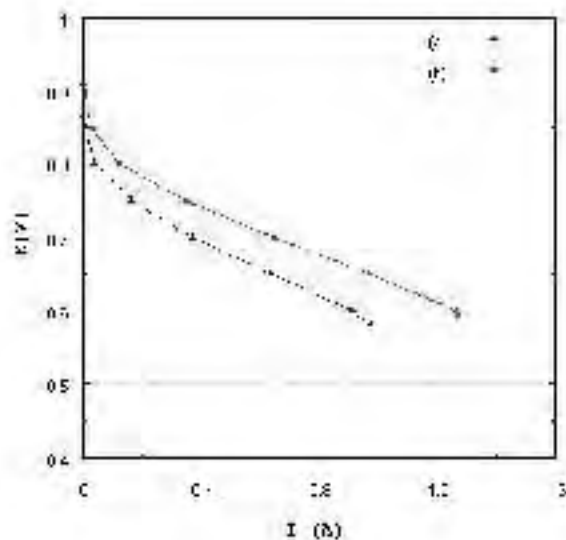


Figura 5.6. Curvas de polarización para la celda experimental con diseño en espiral cuadrado.

Bajo estas condiciones de operación el desempeño del espiral cuadrado se ve favorecido. Como se demostró en la simulación, la concentración de agua en este diseño aumenta en el centro de la celda, aumentando así la hidratación de la membrana. Si la humedad relativa en los gases es baja, el diseño en espiral presenta mayores densidades de corriente que el diseño de serpentín.

5.1.2.3. Interdigitado

El tercer diseño que se evaluó fue el interdigitado y en la Fig. 5.7 se presentan los resultados bajo condiciones normales de operación (a) y cuando se intercambiaron los flujos (b). En las curvas de polarización se puede observar que cuando los flujos se cambiaron, la celda presentó un incremento considerable en la magnitud de los potenciales y en la corriente de la celda llegando hasta 1.36 A, con un potencial de 0.6 V.

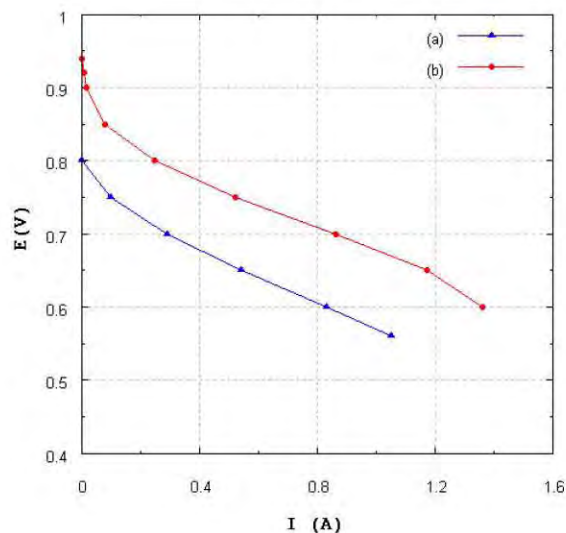


Figura 5.7. *Curvas de polarización para la celda experimental con diseño interdigitado.*

Bajo condiciones de humedad relativa baja (15%) el diseño interdigitado mostró los valores más altos de corriente; esto se debe al aumento de concentración de oxígeno característico de ésta configuración (convección forzada) y como se observó en los resultados de la simulación su diseño remueve eficientemente el agua de los difusores de gas, lo cual permite hidratar la membrana eficientemente sin inundar el electrodo. Si la humedad relativa en los gases es alta (100%) su desempeño se ve afectado puesto que el agua bloquea la mayor parte de los sitios de reacción y el oxígeno no los alcanza.

5.1.2.4. Espiral Hemisférico

El cuarto diseño evaluado fue el espiral con canales hemisféricos y el ensamble que se utilizó fue diferente, con área circular debido a la geometría de los canales. Las condiciones de fabricación fueron las mismas que el ensamble anterior. Los resultados se presentan en la Fig. 5.8 y se puede observar que el desempeño de la celda fue comparable con el diseño interdigitado. El incremento en el potencial y la corriente después de intercambiar los flujos también fue similar, alcanzando un valor máximo de corriente de 1.17 A con un potencial de 0.63 V.

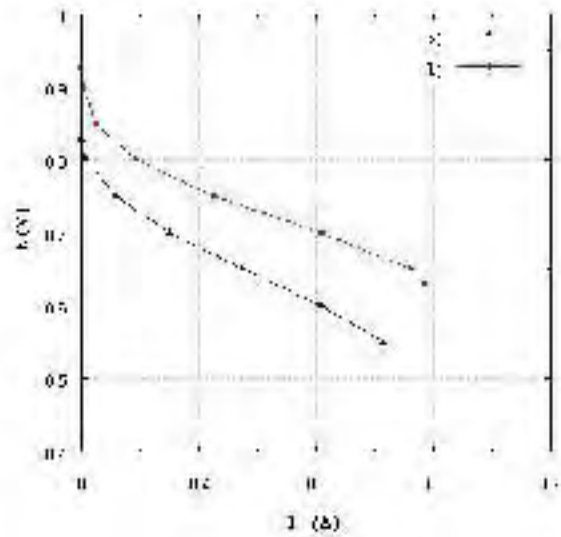


Figura 5.8. *Curvas de polarización para la celda experimental con diseño en espiral hemisférico.*

Tanto las condiciones de humedad como la reducción de la altura del canal a 0.4 mm favorecieron el desempeño de este diseño. En la simulación se observó que para condiciones de humedad alta los espirales acumulan el agua en el centro de la celda, lo que provoca la inundación del cátodo; sin embargo, bajo condiciones de humedad relativa baja se ven favorecidos. Los procesos de transporte de masa y electroquímicos que ocurren en estos diseños mejoran bajo estas condiciones de operación.

5.1.2.5. Comparación de los desempeños de las celdas experimentales

En la Fig. 5.9 se presentan las curvas de polarización para los cuatro diseños de celdas y se puede observar que el mejor desempeño fue para el diseño interdigitado, seguido del espiral hemisférico y el espiral cuadrado. El diseño de serpentín fue el que mostró los resultados más bajos.

Resultados Experimentales

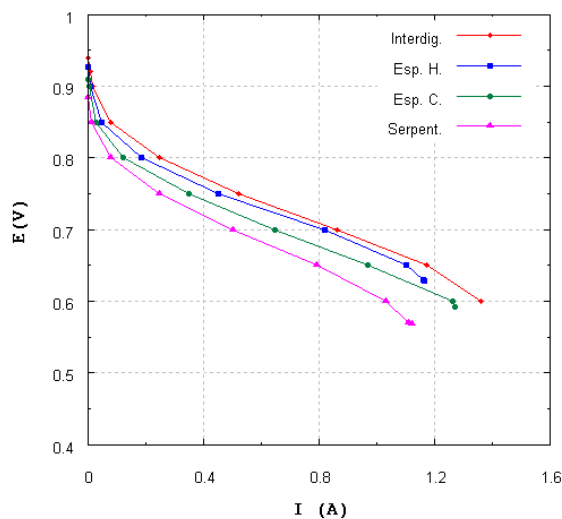


Figura 5.9. Curvas de polarización para los diseños de serpentin, espiral cuadrado, espiral hemisférico e interdigitado.

Así mismo, en la Tabla 17 se presentan diferentes valores máximos de las celdas experimentales, estos son: voltaje a circuito abierto (OCV), corriente (I), densidad de corriente (i) y potencia (P). El diseño que obtuvo los valores más altos fue el interdigitado; el segundo valor más alto de potencial fue para el espiral hemisférico; sin embargo, a pesar de que en la curva de polarización se observa un mejor desempeño para el espiral hemisférico que para el espiral cuadrado éste último obtuvo valores más altos de corriente y potencia; esto debido a las caídas de presión en este diseño. Este aspecto es fundamental para los análisis de diferentes configuraciones de canales, las velocidades de flujo y caídas de presión que presenta cada uno de ellos juegan un papel muy importante en la distribución de especies dentro de la celda, afectando así a la distribución de corriente.

Tabla 17. Valores máximos obtenidos en las celdas experimentales.

Tipo de Celda	OCP (V)	I (A)	i (A/cm ²)	P (Watts)
Serpentin	0.884	1.12	0.222	0.633
Espiral Cuadrado	0.909	1.27	0.254	0.753
Espiral Hemisférico	0.926	1.16	0.232	0.731
Interdigitado	0.940	1.36	0.272	0.816

5.1.3. Validación de los resultados numéricos

En la Fig. 5.10 se presenta una comparación entre los resultados experimentales y los resultados numéricos para la celda comercial *Electrochem*. Las condiciones de operación fueron de 50 °C, 1 atm de presión y los gases no fueron humidificados; el ensamble se hidrató con el método de ácido sulfúrico. Las condiciones de operación en el modelo fueron las mismas excepto que los gases fueron completamente humidificados.

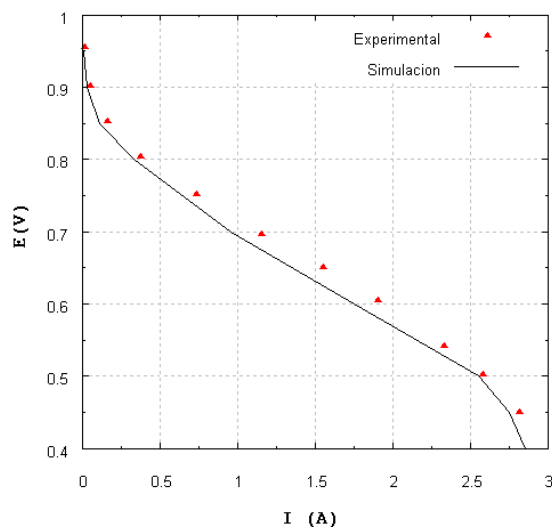


Figura 5.10. Comparación de las curvas de polarización simulación vs experimental.

En la gráfica se pueden observar variaciones entre los resultados numéricos y experimentales, esto fue debido a la inestabilidad del ensamble bajo las condiciones de operación. Tanto la humedad de los gases como la velocidad de los flujos deben ser estrictamente controlados para mantener el equilibrio entre las reacciones electroquímicas y los procesos de transferencia de masa que se llevan a cabo en la celda de combustible.

En la Fig. 5.11 se muestran los resultados numéricos y experimentales para las cuatro celdas construidas en este trabajo. Las condiciones experimentales fueron de 1 atm, 25 °C y 15% HR, con el ensamble hidratado por el método de flujos humidificados. La simulación se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de operación pero los flujos fueron completamente humidificados. La diferencia entre los resultados numéricos y experimentales se deben a las inestabilidades mencionadas anteriormente y al ensamble que no fue comercial.

Resultados Experimentales

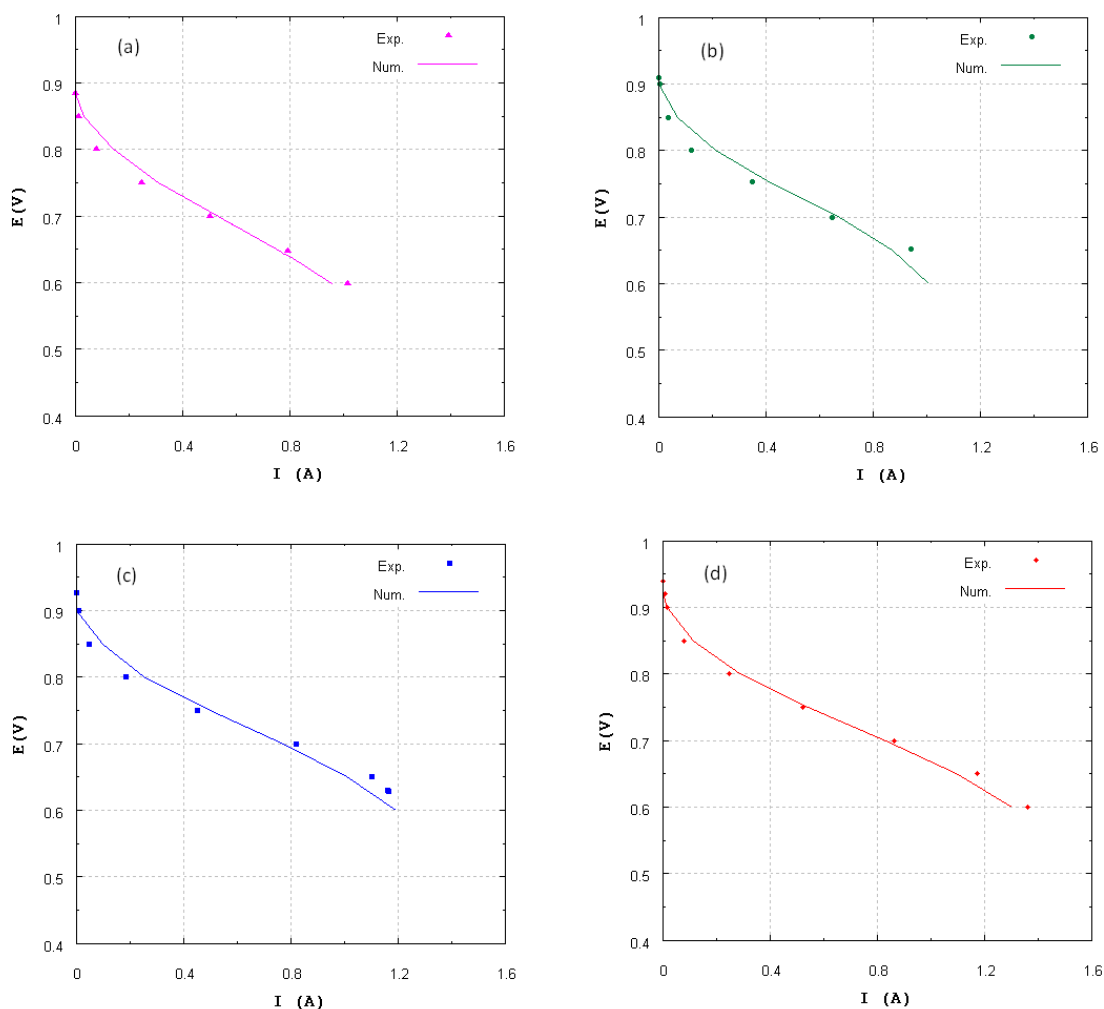


Figura 5.11. Validación de los resultados numéricos con los experimentales, a) serpentin, b) espiral cuadrado, c) espiral hemisférico y d) interdigitado.

Durante la simulación se pudo observar que las variables que más afectan al comportamiento de las curvas (I-E) fueron la densidad de corriente de intercambio, la temperatura de la celda y la humedad relativa de los gases. Durante las pruebas experimentales fueron la humedad, la velocidad de los flujos y la temperatura de la celda. De esta manera se pudo determinar que el desempeño de la celda se encuentra directamente relacionado con la conductividad iónica de la membrana la cual se ve afectada por dichos parámetros.

Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio de dinámica de fluidos computacional en la celda de combustible tipo PEM y con él se determinaron parámetros de operación y de diseño que ayudaron a mejorar su desempeño. Para lograrlo se evaluaron diferentes modelos computacionales de celdas de combustible con los cuales se pudo determinar que la temperatura y la humedad relativa de los gases son las condiciones de operación que más afectan al desempeño de la celda; esto se demostró por medio de curvas de polarización, contornos de distribución de sobrepotencial y de conductividad iónica. Los parámetros más sensibles del modelo fueron la corriente de intercambio y la conductividad iónica de la membrana.

Así también, se determinaron las dimensiones óptimas de canal para las configuraciones de canales y se demostró que tanto el hidrógeno como el oxígeno deben ser alimentados en el mismo sentido de flujo para favorecer los procesos de transporte de masa, energía y electroquímicos que ocurren en la celda, esto permitió obtener distribuciones de corriente homogéneas en el cátodo.

Con el estudio de las configuraciones de canales se observó que bajo condiciones de humedad alta el diseño de serpentín presenta los valores más altos de corriente, esto fue debido a la remoción de agua en el cátodo provocado por las altas velocidades de flujo que presenta este diseño. En cuanto a los diseños tubulares se obtuvieron resultados favorables para las caídas de presión; sin embargo, debido a la geometría y las limitaciones de la malla no fue posible resolver el modelo satisfactoriamente (espiral).

Conclusiones

A partir de los resultados de la simulación se diseñaron y construyeron cuatro celdas de combustible con diferente configuración de canales. Su diseño fue más compacto y más ligero que la celda comercial. Bajo las mismas condiciones de operación su desempeño fue comparable.

Los resultados experimentales demostraron que el método de acondicionamiento de flujos humidificados es adecuado para hidratar la membrana ya que el método de baño ácido provoca daños a los difusores de gas. La celda experimental que mostró mejores resultados fue la del diseño interdigitado seguido del espiral cuadrado y el espiral hemisférico. A diferencia de los resultados de la simulación el diseño de serpentín mostró los valores más bajos de corriente, esto fue debido a la humedad de los gases. En cuanto a la validación de los resultados numéricos y experimentales se pudo determinar que la humedad relativa de los gases, la temperatura de la celda y la hidratación de la membrana son parámetros clave para la evaluación de una celda de combustible. Estos parámetros deben ser perfectamente controlados en la parte experimental para que el modelo sea validado. Los flujos juegan un papel muy importante en estos aspectos.

Trabajo a Futuro

1. Determinar las condiciones óptimas de operación para las principales configuraciones de canales.
2. Realzar un análisis de distribución de corriente para modelos con diseños de canales combinados (ánodo y cátodo).
3. Evaluar distribuidores de flujo con canales múltiples y áreas mayores a 25 cm^2 .
4. Validar los resultados numéricos y experimentales de cada diseño mediante curvas de polarización.
5. Construir y evaluar platos bipolares con campos de flujo optimizados usando las técnicas de CFD.

Conclusiones

Apéndice 1

A1. Flujo requerido de hidrógeno para generar 1A

Por cada molécula de hidrógeno que se consume en una celda de combustible se liberan dos electrones en el ánodo:



Y partiendo de la definición de que 1 mol contiene 6.022×10^{23} partículas (Número de avogadro) y que la carga de un electrón es de 1.602×10^{-19} C, se tiene que la carga de 1 mol de electrones es de 96,487 C.

A partir de esta definición se puede calcular directamente la cantidad de moles de hidrógeno necesarios para generar 1 A.

$$n_{H_2} = (1.0A) \cdot \left(\frac{1 C/s}{1A} \right) \cdot \left(\frac{1 equiv de e^-}{96,487 C} \right) \cdot \left(\frac{1 gmol H_2}{1 equiv de e^-} \right) \cdot \left(\frac{60 s}{1 min} \right) = 3.109 \times 10^{-4} \frac{gmol}{A \cdot min} H_2$$

El flujo másico necesario de hidrógeno para generar 1 A es:

$$m_{H_2} = \left(\frac{3.109 \times 10^{-4} gmol H_2}{1 A \cdot min} \right) \cdot \left(\frac{2.0158 g}{1 gmol H_2} \right) = 6.267 \times 10^{-4} \frac{g}{A \cdot min} H_2$$

Y el flujo volumétrico:

$$v_{H_2} = \left(\frac{6.267 \times 10^{-4} g H_2}{1 A \cdot min} \right) \cdot \left(\frac{1 cm^3}{8.189 \times 10^{-5} g} \right) = 7.65 \frac{cm^3}{A \cdot min} H_2$$

De esta manera, se tiene que $7.65 cm^3$ de H_2 generan 1A en 1 min.

Apéndice 2

A2. Cálculo de flujos para la celda comercial

A partir de los resultados experimentales se obtuvieron potencias máximas en la celda comercial de $1.4 W$ con un potencial de $0.5V$. Tomando como referencia estos valores se realiza el cálculo de los flujos de hidrógeno y oxígeno requeridos en la celda.

$$I = \frac{P}{V} = \left(\frac{1.4 W}{0.5 V} \right) \cdot \left(\frac{1 VA}{1 W} \right) = 2.8 A$$

Considerando el flujo másico y el flujo volumétrico calculado en el Apéndice 1, se realizan las siguientes operaciones para la corriente generada por la celda de $5 cm^2$:

$$m_{H_2,cons} = (2.8 A) \cdot \left(\frac{6.267 \times 10^{-4} g H_2}{A \cdot min} \right) = 0.00175 \frac{g}{min} H_2$$

$$v_{H_2,cons} = (2.8 A) \cdot \left(\frac{7.65 H_2}{A \cdot min} \right) = 21.42 \frac{cm^3}{min} H_2$$

Estos resultados son válidos sólo si el hidrógeno se consume completamente, sin embargo, en la celda regularmente se mantiene un flujo constante para favorecer el transporte de masa y lo mismo en el cátodo para remover el agua. Por lo tanto, en la celda se tiene que alimentar un flujo ligeramente mayor al calculado. Considerando que sólo se aprovechara el 80% de hidrógeno se tendrían que alimentar:

$$U_f = \frac{H_2, consumido}{H_2, alimentado}, \quad H_{2,in} = \frac{H_{2,cons}}{U_f} = \frac{21.42 \frac{cm^3}{min}}{80\%} = 26.77 \frac{cm^3}{min} H_2$$

Apéndice 2

Para determinar el requerimiento de oxígeno, debemos saber que la razón estequiométrica del H_2 y O_2 es 2 a 1 para el agua H_2O . Entonces, los moles de O_2 requeridos para la reacción de la celda de combustible se determinan como:

$$n_{O_2,cons} = \left(0.00175 \frac{g H_2}{min}\right) \cdot \left(\frac{1 gmol H_2}{2.0158 g H_2}\right) \cdot \left(\frac{1 gmol O_2}{2 gmol H_2}\right) = 4.34 \times 10^{-4} \frac{gmol}{min} O_2$$

$$m_{O_2,cons} = \left(4.34 \times 10^{-4} \frac{gmol O_2}{min}\right) \cdot \left(\frac{32 g}{1 gmol O_2}\right) = 0.01389 \frac{g}{min} O_2$$

$$v_{O_2,cons} = \left(0.01389 \frac{g O_2}{min}\right) \cdot \left(\frac{1 cm^3}{0.00143 g}\right) = 9.173 \frac{cm^3}{min} O_2$$

Sin embargo, el aprovechamiento de oxígeno en la celda es menor que del hidrógeno debido a las reacciones electroquímicas y considerando que sólo se consumiera el 25 % se tendría que alimentar un flujo 4 veces mayor:

$$n_{O_2,alim} = \left(4.34 \times 10^{-4} \frac{gmol O_2}{min}\right) \cdot \left(\frac{1 gmol O_2, alimentado}{0.25 gmol O_2, consumido}\right) = 1.73 \times 10^{-3} \frac{gmol O_2}{min}$$

$$v_{O_2,alim} = \left(1.73 \times 10^{-3} \frac{gmol O_2}{min}\right) \cdot \left(\frac{32 g}{1 gmol O_2}\right) \cdot \left(\frac{1 cm^3}{0.00143 g}\right) = 38.85 \frac{cm^3}{min} O_2$$

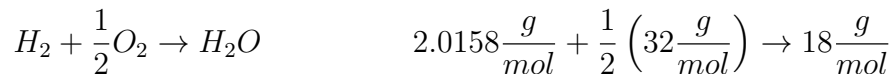
Si se tratara de aire, este contiene 21 % de O_2 , y el flujo requerido sería:

$$n_{aire,alim} = \left(1.73 \times 10^{-3} \frac{gmol O_2}{min}\right) \cdot \left(\frac{1 gmol Aire}{0.21 gmol O_2}\right) \cdot \left(\frac{28.85 g}{1 gmol Aire}\right) = 0.238 \frac{g}{min} Aire$$

$$v_{aire,alim} = \left(0.238 \frac{gmol Aire}{min}\right) \cdot \left(\frac{1 cm^3}{0.0013 g Aire}\right) = 183.48 \frac{cm^3}{min} Aire$$

A2. Cálculo de flujos para la celda comercial

El agua producida para estos flujos se calcula de la siguiente manera:



$$\left(2.0158 \frac{g}{mol} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{8.198 \times 10^{-5} \text{ g}} \right) + \frac{1}{2} \left(32 \frac{g}{mol} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{0.00143 \text{ g}} \right) \rightarrow \left(18 \frac{g}{mol} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ g}} \right)$$

$$24,615 \frac{\text{cm}^3}{mol} + 11,188 \frac{\text{cm}^3}{mol} \rightarrow 18 \frac{\text{cm}^3}{mol}$$

$$24.615 \text{ lt}_{H_2} + 11.188 \text{ lt}_{O_2} \rightarrow 0.018 \text{ lt}_{H_2O}$$

Para generar 1 ml de H_2O en la celda y considerando que los gases se consumen completamente se necesitarían alimentar los siguientes volúmenes de hidrógeno y oxígeno:

$$1.367 \text{ lt}_{H_2} + 0.621 \text{ lt}_{O_2} \rightarrow 0.001 \text{ lt}_{H_2O}$$

Por otro lado, si se consumen durante 64 min los 21.42 cc/min de H_2 y los 9.74 cc/min de O_2 en la celda, se produciría 1 ml de H_2O , puesto que en 1 min se producen:

$$21.42 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} + 9.74 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \rightarrow 0.0156 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$$

Nota: Los flujos de hidrógeno y oxígeno que deben alimentarse a la celda están en función de la corriente generada, los valores calculados en este apartado corresponden a una corriente de 2.8A.

Apéndice 3

A3. Cálculo de eficiencias

A partir de las ecuaciones (1.18 - 1.26) presentadas en el Capítulo 1 se puede calcular la eficiencia de una celda de combustible, lo cual se describe a continuación.

Si la energía libre de Gibbs de formación para la reacción de hidrógeno y oxígeno en una celda de combustible es de -237.2 kJ/mol a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y la energía térmica de $-285,800 \text{ kJ/mol}$, se tiene:

$$\epsilon_i = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f}, \quad \epsilon_i = \frac{237.2}{285.8} = 0.83$$

donde la eficiencia térmica (ϵ_i) es del 83 % y el voltaje reversible a circuito abierto ideal (E) para una celda de combustible a la misma temperatura es:

$$E = \frac{\Delta G_f}{nF}, \quad E = \frac{237,200}{2 \times 96,487} = 1.229V$$

La eficiencia de voltaje (ϵ_v) se calcula a partir de la ec. 1.22; sin embargo, de manera práctica se puede considerar $1V$ como el valor de voltaje a circuito abierto real (OCV) observado en las celdas experimentales.

$$\epsilon_v = \frac{V}{E}, \quad \epsilon_v = \frac{1 V}{1.229 V} = 0.81$$

Para un análisis más preciso es necesario calcular las pérdidas por activación, resistencia óhmica y de transporte de masa. Para esto se deben considerar tanto las propiedades del catalizador, membrana, difusores de gas como las condiciones de operación (presión, temperatura

Apéndice 3

y humedad relativa). Dentro de las propiedades de los materiales se incluyen densidades de corriente de intercambio, conductividades de los materiales, difusividad de los gases, etc.

La eficiencia Faradaica (ϵ_f) de una celda de combustible se determina a partir de una corriente teórica (I_T) y de la misma manera que el voltaje a circuito abierto real se puede calcular o tomar de un valor de referencia; por ejemplo, a partir de una curva I-E de una celda comercial y conocidas las condiciones de operación se escoge un valor de corriente a un determinado potencial (0.6 V) y se compara con la corriente observada (I) de la celda a evaluar. En caso de no conocer el área activa de la celda se puede seleccionar la densidad de corriente (i_T) de la celda comercial. Entonces, la eficiencia faradaica se calcula de la siguiente manera:

$$\epsilon_f = \frac{i}{i_T}, \quad \epsilon_f = \frac{0.7}{0.8} = 0.875$$

El aprovechamiento de combustible puede ser determinado a partir de los cálculos realizados en los apéndices anteriores:

$$\mu_c = \frac{H_{2,cons}}{H_{2,alim}}, \quad \mu_c = \frac{21.42 \frac{cm^3}{min}}{23.8 \frac{cm^3}{min} H_2} = 0.9$$

Y la eficiencia global de la celda de combustible es:

$$\epsilon = \mu_c \epsilon_i \epsilon_v \epsilon_f, \quad \epsilon = (0.9) \cdot (0.83) \cdot (0.81) \cdot (0.875) = 0.529$$

Que corresponde a una eficiencia global de la celda de combustible del 53%.

Apéndice 4

A4. Cálculo del número de Reynolds.

El número de Reynolds es un número adimensional que representa la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas que actúan sobre un elemento de volumen de fluido. Es un indicativo del tipo de flujo (laminar o turbulento) y se describe como:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu}$$

donde v es la velocidad del flujo (m/s), D es el diámetro del canal (m), ρ es la densidad del fluido (kg/m^3) y μ su viscosidad ($kg/m \cdot s$). Cuando Re es $< 2,300$, el flujo es laminar, cuando es mayor a $4,000$ es turbulento y cuando se encuentra entre $2,300$ y $4,000$ el flujo es de transición.

Para un canal con sección transversal rectangular el diámetro D se sustituye por el diámetro hidráulico D_h y este se define como:

$$D_h = \frac{2HW}{H + W}$$

donde H y W son la altura y el ancho del canal respectivamente.

El diámetro hidráulico para el canal ($1 \times 1 \text{ mm}$) de la celda es:

$$D_h = \frac{2(0.001)(0.001)}{0.001 + 0.001} \quad D_h = 0.001m$$

El flujo de oxígeno Q utilizado en el cátodo es de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, el área de la sección transversal A es $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ y su velocidad se calcula:

Apéndice 4

$$v = \frac{Q}{A} \qquad v = \frac{1.66 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-6}} \qquad v = 1.66 \frac{m}{s}$$

El número de Reynolds para un caso particular de flujo utilizando oxígeno a 25 °C y 1 atm de presión se calcula de la siguiente manera:

$$Re = \frac{(1.429)(1.66)(0.001)}{1.92 \times 10^{-5}} \qquad Re = 123.54$$

Por lo tanto el flujo para el cátodo es laminar. En el caso del flujo hidrógeno el $Re = 12.94$ siendo también laminar.

Sin embargo, en la celda de combustible regularmente se alimentan flujos con determinada humedad y considerando que el flujo del cátodo está completamente humidificado es necesario considerar para un cálculo de Reynolds la concentración de la mezcla, su densidad y la viscosidad bifásica [66].

De acuerdo a las ecuaciones presentadas en la sección 1.2 es posible calcular la composición y densidad de una mezcla bajo diferentes condiciones de operación y considerando que la viscosidad bifásica [66] se calcula como:

$$\mu_{tp} = x_g \mu_g + (1 - x_g) \mu_v$$

donde μ_g es la viscosidad del gas (H_2 y O_2), μ_v es la viscosidad del vapor de agua y x_g es la fracción masa del gas. Los números de Reynolds para diferentes humedades relativas en el flujo del ánodo a 25 °C y 1 atm se presentan en la tabla A1:

Tabla A1. Números de Reynolds para diferentes humedades relativas en el flujo del ánodo.

HR %	μ_{H_2} (kg/m · s)	$\mu_{H_2O,V}$ (kg/m · s)	$f m_{H_2}$ -	$f m_{H_2O}$ -	$\mu_{tp,an}$ (kg/m · s)	ρ_{an} (kg/m ³)	Re_{an} -
25	8.41×10^{-6}	1.34×10^{-5}	0.933	0.067	8.74×10^{-6}	0.08762	13.36
50	8.41×10^{-6}	1.34×10^{-5}	0.874	0.126	9.04×10^{-6}	0.09283	13.69
100	8.41×10^{-6}	1.34×10^{-5}	0.733	0.227	9.54×10^{-6}	0.10320	14.42

A4. Cálculo del número de Reynolds.

Se puede observar que el número de Reynolds corresponde a un flujo laminar y conforme la concentración de vapor de agua aumenta el Reynolds también, sin embargo, este incremento es mínimo debido a la densidad de la mezcla, la cual se ve afectada por la densidad del vapor de agua.

Los números de Reynolds calculados para el flujo del cátodo a 25 °C y 1 atm se presentan en la tabla A2:

Tabla A2. Números de Reynolds para diferentes humedades relativas en el flujo del cátodo.

HR	μ_{O_2}	$\mu_{H_2O,V}$	fm_{O_2}	fm_{H_2O}	$\mu_{tp,ca}$	ρ_{ca}	Re_{ca}
%	($kg/m \cdot s$)	($kg/m \cdot s$)	-	-	($kg/m \cdot s$)	(kg/m^3)	-
25	1.92×10^{-5}	1.34×10^{-5}	0.995	0.005	1.917×10^{-5}	1.303	113.31
50	1.92×10^{-5}	1.34×10^{-5}	0.991	0.009	1.915×10^{-5}	1.298	113.06
100	1.92×10^{-5}	1.34×10^{-5}	0.982	0.018	1.910×10^{-5}	1.289	112.57

En esta tabla se puede observar que el flujo para los tres casos de humedad relativa también es laminar pero a diferencia de la mezcla del ánodo el Reynolds disminuye, esto se debe a que la densidad de la mezcla es menor. Conforme la concentración de vapor de agua aumenta la densidad del flujo disminuye.

En caso de que la temperatura se elevara a 80 °C la concentración de vapor de agua subiría en las mezclas, la densidad del flujo del ánodo aumentaría y la del cátodo se reduciría llegando a valores por debajo de 0.8790 kg/m^3 . La viscosidad de las mezclas se aproximaría a la del vapor de agua o la del oxígeno y bajo estas condiciones el número de Reynolds sería menor a 150. De esta manera se puede comprobar que bajo las condiciones de operación empleadas en este trabajo el flujo es laminar en cualquier caso.

Bibliografía

- [1] **Rifkin**, La Economía del Hidrógeno, Rifkin, Ed. Paidós (2002).
- [2] **J. W. Van Zee, S. Shimpalee, W. K. Lee**, *Advances in CFD Modeling for PEMFC's*, Proceedings of IECEC-ET-10. (2001)
- [3] **G. Hoogers**, Fuel Cell Technology Handbook, Ed. CRC Press, New York (2002).
- [4] **H. K. Versteeg and W. Malalasekera**, *An introduction to CFD, The finite volume method*, Ed. Longman Scientific and Technical, 1995.
- [5] **T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld**, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, J. Electrochem. Soc., 138 (8)(1999) 2334-2342
- [6] **D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge**, *A Mathematical Model for the Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell*, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2477-2491.
- [7] **V. Gurau, H. Liu, and S. Kakac**, *Two-dimensional model for PEMFC's*, J. AIChE, 44 (1998) 2410-2422.
- [8] **D. Singh, D. M. Lu, N. Djilali**, *A two-dimensional Analysis of Mass Transport in PEMFC*, Int. J. Eng. Science, 37 (1999) 431-452.
- [9] **U. Sukkee, C. Y. Wang, K. S. Chen**, *Computational Fluid Dynamics Modeling of PEMFC's*, J. Electrochem. Soc., 147 (12) (2000) 4485-4493.
- [10] **S. Dutta, S. Shimpalee S, and J. W. Van Zee**, *Three-Dimensional Numerical Simulation of Straight Channel PEMFC's*, J. App. Electrochemistry, 30 (2000) 135-146.
- [11] **Y. M. Ferng, Y. C. Tzang**, *Analytical and Experimental Investigations of a PEMFC*, Int. J. Hydrogen Energy. (2003)

BIBLIOGRAFÍA

- [12] **B.R. Siversten, N. Djilali**, CFD-Based Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel cells, *J. Power Sources*, 141 (2005) 65-78.
- [13] **J.H. Ferziger, M. Peric'**, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, 3rd Edition, Ed. Springer. (2002)
- [14] **S. Shimpalee, S. Greenway, and J.W. Van Zee**, *The impact of channel path length on PEMFC flow-field design*, *J. Power Sources*, 160 (2006) 398-406.
- [15] **S. Shimpalee and J.W. Van Zee**, *Numerical studies on rib and channel dimension of flow-field on PEMFC performance*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 842-856.
- [16] **D. H. Jeon, S. Greenway, S. Shimpalee, and J.W. Van Zee**, *The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1052-1066.
- [17] **S. Li, J. Cao, W. Wangard, and U. Becker**, *Modeling PEMFC with Fluent: Numerical performance and validations with experimental data*, *Proceedings of Fuel Cell, 3rd Int. Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*. Ypsilant, Michigan, (2005).
- [18] **M. Grujicic, K. M. Chittajallu**, *Design and Optimization of PEMFC's*, *App. Surface Science* 227 (2004) 56 -72.
- [19] **A. Kazim, H. Liu, and P. Forges**, *Modeling of performance of PEM fuel cells with conventional and interdigitated flow fields*, *J. App. Electrochemistry*, 29, (1999) 1409-1416.
- [20] **M. Hu, A. Gu, M. Wang, X. Zhu**, *3D two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part 1. Model Development*, *Energy Conversion Managment*, 45 (2004) 1861 - 1882.
- [21] **H. Meng, C.Y. Wang**, *Large Scale Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Parallel Computing*, *Chem. Eng. Science*, 59 (2004) 3331-3343.
- [22] **Y. M. Ferng and A. Su**, *A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4466-4476.
- [23] **J. S. Yi and T. V. Nguyen**, *An Along-the-Channel Model for PEMFC's*, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1149-1159.

-
- [24] **K. W. Lum, J.J. McGuirk**, *Three-Dimensional Model of a Complete Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - Model Formulation, validation and Parametric Studies*. J. Power Sources. 143 (2005) 103-124.
- [25] **T. Berning, N. Djilali**, *Three-dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in a PEMFC - a Parametric Study*, J. Power Sources, 124 (2003) 440-452.
- [26] **J. Larminie, A. Dicks**, *Fuel Cell Systems Explained*, Ed. John Wiley & Sons, New York (2003)
- [27] **Fuel Cell Handbook**, e-book, Sixth Edition, (November 2002).
- [28] **J. M. Sierra, P. J. Sebastian and S. A. Gamboa**, *Parametric study of a single cell PEM fuel cell*, ECS Transactions, 17 (2009) 295-303.
- [29] **Y. A. Cengel and M. A. Boles**, *Termodinámica*, 6a Edición. Ed. McGraw-Hill, 2009.
- [30] **C. J. Geankoplis**, *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, 3ra Edición. Ed. Cecsa, 1998.
- [31] **R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot**, *Fenómenos de Transporte*, Ed. John Wiley, 1992.
- [32] **A. Parthasarathy, S. Srinivasan and A. J. Appleby**, *Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/nafion interface - A microelectrode investigation*, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2530-2537.
- [33] **J. U. Godínez, R.H. Castellanos, E. B. Arco, and O. J. Sandoval**, *Novel Osmium-based electrocatalyst for reduction and hydrogen oxidation in acid conditions*, J. Power Sources, 177 (2008) 286-295.
- [34] **D. H. Schwarz and S. B. Beale**, *Calculations of transport phenomena and reaction distribution in a polymer electrolyte membrane fuel cell*, Int. J. Heat and Mass Transfer, 52 (2009) 4074-4081.
- [35] **J. Hyunchul, C. Y. Wang**, *Experimental Validation of a PEMFC Model by Current Distribution Data*, J. Electrochem. Soc., 151 (11) (2004) A1954-A1960.
- [36] **M. Secanell**, *Computational Modeling and Optimization of PEMFC's*, Doctoral Thesis, University of Victoria, (2007).

BIBLIOGRAFÍA

- [37] **Fluent & Gambit**, Tutorial. (2006)
- [38] **A. Parthasaraty, S. Srinivasan and A. J. Appleby**, *Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the platinum microelectrode/nafton interface: electrode kinetics mass transport*, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2856-2862.
- [39] **J. M. Sierra, P. J. Sebastian and S. A. Gamboa**, *Study of activation losses and ohmic resistance in a PEM fuel cell*, ECS Transactions, 20 (2009) 395-405.
- [40] **B. M. Eaton**, *One dimensional, transient model of heat, mass, and charge transfer in a PEM*. Master Thesis, Blacksburg, Virginia, (2001).
- [41] **I. G. Currie**, *Fundamental Mechanics of Fluids*, McGraw-Hill, Second Edition. (1993)
- [42] **J. S. Newman and K. E. Thomas-Alyea**, *Electrochemical Systems*, 3rd Edition. Wiley-Interscience, (2004).
- [43] **J. H. Nam, M. Kaviany**, *Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium*, Int. J. Heat and Mass Transfer 46 (2003) 4595-4611.
- [44] **T. Nguyen, R. White**, *A Water and Heat Management for PEMFC's*, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 2178-2186.
- [45] **F.B. Weng, A. Su, G. B. Jung, Y. C. Chiao and S. H. Chan**, *Numerical prediction of concentration and current distributions in PEMFC*, J. Power Sources, 145 (2005) 546-554.
- [46] **U. Pasaogullari and C. Y. Wang**, *CFD modeling of PEMFC's using Fluent*, Fluent student contest winner, Manchester, NH, (2002).
- [47] **M. Ay, A. Midilli and I. Dincer**, *Thermodynamic Modeling of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell*.
- [48] <http://fuelcell.com/accessoriesandcomponents.aspx>
- [49] **G. W. Jackson and D. F. James**, *The permeability of fibrous porous media*, Canadian J. Chem. Eng. 64 (1986) 364-374.
- [50] **M. Kaviany**, *Principles of heat transfer in porous media*, 2nd Edition, Springer, New York (1999).

-
- [51] **F. Barbir**, PEM Fuel Cells, Theory and Practice, Elsevier Academic Press, (2005).
- [52] **L. Xianguo, I. Sabir**, *Review of Bipolar Plates in PEMFC: Flow-Field Designs*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 359-371.
- [53] **G. Inoue, Y. Matsukuma, and M. Minemoto**, *Evaluation of the optimal separator shape with reaction and flow analysis of polymer electrolyte fuel cell*, *J. Power Sources*, 154 (2006) 18-34.
- [54] **T. Mennola**, *Cathode flow-field geometry in a PEMFC*, Poster presentation, Helsinki University of Technology.
- [55] **C. H. Cheng**, *PEM fuel cell modeling and optimization*, Oral presentation, IFCI Fuel Cell Seminar, NRC, Canada (2005).
- [56] **P. J. Roache**, *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*, Hermosa Publishers, Albuquerque, New Mexico, 1998.
- [57] **L. Castro**, *Análisis del Flujo Turbulento en un Tubo de Aspiración de Turbina Hidráulica*, Tesis de Maestría, 2007.
- [58] **L. Matamoros, and D. Brüggemann**, *Numerical study on PEMFC's geometrical parameters under different humidifying conditions*, *J. Power Sources*, 172 (2007) 253-264.
- [59] **F. Barbir**, *PEM Fuel Cell Design, Engineering, Modeling and Diagnostic Issues*, Oral presentation, Arlington, VA. (2001)
- [60] **A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol**, *Bipolar plates for PEM fuel cells: A review*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1297-1302.
- [61] **C. Spiegel**, *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation using Matlab*, Elsevier Academic Press, (2008).
- [62] **J. Mann, N. Yao, and A. B. Bocarsly**, *Characterization and analysis of catalyst for a direct ethanol fuel cell*, *American Chemical Soc. Langmuir*, 22 (2006) 10432 - 10436.
- [63] **B. Thoben, and A. Siebke**, *Influence of different GDL on the water management of the PEFC cathode*, *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 7 (2004) 13-20.
- [64] **Jay Benziger, J. Nehlsen, and D. Blackwell**, *Water flow in the GDL of PEMFC's*, *J. Membrane Science*, 261 (2005) 98 - 106.

BIBLIOGRAFÍA

- [65] **N. Djilali, D. M. Lu**, *Influence of Heat and Mass Transfer on Gas and Water Transport in FC's*, Int. J. Thermal Science, 41 (2002) 29-40.
- [66] **P. Hurley**, Build your Own Fuel Cells, e-book, Weelock Mountain Publications (2005).
- [67] **S. Srinivasan**, Fuel Cells: from fundamentals to applications, Springer (2006).
- [68] **B. Sunden, and M. Faghri**, Transport Phenomena in Fuel Cells, Wit Press, Southampton Boston (2005).